

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Etude de solutions solides binaires ou ternaires du protoxyde
de fer avec MnO , MgO , LiFeO_2 , CaO et de quelques propriétés
du protoxyde pur.**

DEUXIÈME THÈSE

**La méthode du disque et de l'anneau : son récent développement en
chimie analytique**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Omer EVRARD

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le 12 Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY

Invité : M. A. MICHEL

Examineurs : MM. J. BOLFA

R. FAIVRE

R. MAINARD

C. GLEITZER

1970

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 3974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0010

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Etude de solutions solides binaires ou ternaires du protoxyde
de fer avec MnO , MgO , $LiFeO_2$, CaO et de quelques propriétés
du protoxyde pur.**

DEUXIÈME THÈSE

**La méthode du disque et de l'anneau : son récent développement en
chimie analytique**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Omer EVRARD

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

soutenues le 12 Mars 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. J. AUBRY

Invité : M. A. MICHEL

Examineurs : MM. J. BOLFA

R. FAIVRE

R. MAINARD

C. GLEITZER

1970



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	*BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	*CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	*GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	*CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	*WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SOHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	*GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	*ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
*MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. Epinal
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	ROQUES	Chimie Minérale
RIVAIL	Chimie Appliquée (U CES)	FERRIER	Mathématiques
VILLERMAUX	Génie Chimique	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
METCHE	Biochimie appl. (Brasserie)	DEXHEIMER	Botanique
PAIR	Mathématiques Appliquées	CASTRO	Chimie Organique
BAUMANN	Physique 1er Cycle	N.	Mécanique des fluides (ISIN)
DURAND	Physique	N.	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	N.	Mathématiques P.C.
DEPAIX	Probabilités et statist.	N.	Mathématiques C.B.G.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.	Physiologie Animale
CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	N.	Mathématiques M.P.
HUSSON	Physique (ENSEM)	N.	Chimie Organique
WEISSLINGER	Physique	N.	Chimie (ENSIC)
GERL	Physique (ENSEM)	N.	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A MON MAITRE, MONSIEUR LE PROFESSEUR J. AUBRY
Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy
Hommage respectueux.

A Monsieur F. JEANNOT, Ingénieur C.N.R.S.

A Monsieur C. GLEITZER, Maître de Recherches au C.N.R.S.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA FEMME,

A MON FILS

Témoignage de profonde affection.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy. Nous sommes heureux d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il na cessé de nous témoigner et pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur A. MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie métallurgique du C.N.R.S, de l'honneur qu'il nous fait en nous proposant un stage dans son laboratoire et en examinant ce travail.

Que Monsieur le Professeur J. BOLFA trouve ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour la sollicitude qu'il nous a témoignée à l'occasion de mesures magnétiques effectuées dans son laboratoire et pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre jury.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. FAIVRE qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous avons été très sensible à la bienveillance avec laquelle Monsieur le Professeur MAINARD, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Nancy, s'est penché sur notre travail et nous l'en remercions bien vivement.

Il nous est particulièrement agréable d'avoir dans notre jury Monsieur C. GLEITZER, Maître de Recherches au CNRS qui, par ses fructueuses discussions et par ses conseils éclairés, nous a beaucoup apporté.

Nous sommes très heureux d'exprimer à Monsieur F. JEANNOT, ingénieur au C.N.R.S., toute notre gratitude pour l'aide efficace et les judicieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer ; qu'il nous soit permis de dire ici combien nous lui sommes redevable tant du point de vue moral que scientifique.

Messieurs J.C. BERNIER et P. POIX, Maîtres de recherches à la Faculté des Sciences d'Orsay, ont bien voulu apporter leurs suggestions à notre étude magnétique ; nous les en remercions bien vivement.

Nous ne saurions oublier nos camarades de laboratoire qui, par leur esprit d'entr'aide amicale, ont grandement facilité notre travail.

Nous remercions enfin pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée, les collaborateurs techniques du laboratoire et le secrétariat du laboratoire de Physique de l'Etat Métallique à l'E.N.S.M.I.M. qui a participé à l'impression de ce mémoire.

INTRODUCTION

Le protoxyde de fer, ou wüstite, a suscité un grand nombre de travaux du fait de son écart important à la stoechiométrie qui en fait, a priori, un matériau idéal pour l'étude des propriétés physiques en relation avec cet écart. Pourtant, si l'on connaît effectivement la nature de la non stoechiométrie, c'est-à-dire, un déficit en fer, et si la présence de fer tétraédrique est à présent démontrée, la position et la forme d'association des lacunes ne sont pas encore établies avec certitude. Par ailleurs, on sait que la wüstite est susceptible de former des solutions solides en toutes proportions avec l'oxyde de manganèse(II) l'oxyde de magnésium et le dioxyde double de lithium-fer (III) (ferrite de lithium).

Dans ce travail, nous précisons dans quelles mesures les propriétés de la wüstite évoluent dans les solutions solides, qu'il s'agisse de la non stoechiométrie, de la pression d'oxygène d'équilibre, du paramètre cristallin, de la dismutation ou de la susceptibilité paramagnétique. Pour interpréter les phénomènes observés, il est vraisemblable que l'état lacunaire sera d'une importance primordiale : il importe donc initialement d'en définir les limites d'une part et la nature d'autre part, c'est-à-dire de déterminer le domaine d'existence des solutions solides dans le diagramme Fe-M-O et de préciser l'association des lacunes dans ces solutions solides. En même temps, nous suivons la variation du paramètre cristallin et de la surstructure imputée à l'ordre des lacunes. L'incidence de cette structure lacunaire se retrouve dans la dismutation à basse température : nous montrons, en effet, que la première étape de la décomposition est toujours la précipitation d'une magnétite, la dismutation n'étant qu'une suite à cette première réaction. Ceci se traduit par une stabilité totale des solutions solides où la wüstite est stoechiométrique.

Nous terminons par une analyse thermomagnétique de ces solutions solides dans le but d'apporter quelques précisions quant à leur structure. Nous nous sommes également intéressé aux oxydes faiblement solubles dans la wüstite : à cet égard, la température de Néel nous semble une propriété aussi sensible que le paramètre pour la détermination des solubilités.

Compte tenu de la partie analytique principalement consacrée à une méthode de dosage du fer métal en présence des diverses solutions solides, notre étude se répartit ainsi en quatre chapîtres :

- I - PREPARATION ET ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES
- II - SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE DE FER DANS LEUR DOMAINE DE STABILITE
- III - CONDITIONS D'INSTABILITE DU PROTOXYDE DE FER DANS LES SOLUTIONS SOLIDES
- IV - PROPRIETES MAGNETIQUES DU PROTOXYDE DE FER ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES EN FONCTION DE L'ECART A LA STOECHIMETRIE.

CHAPITRE I

PREPARATION ET ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES

I - PRODUITS DE DEPART

a - Mélanges d'oxydes ou de carbonates

Les carbonates des différents éléments étudiés et l'oxyde ferrique étant des produits commerciaux de pureté garantie, il est tentant de les utiliser comme produits de base des mélanges dont le recuit dans des conditions convenables pourraient donner lieu à la formation des solutions solides cherchées. Cependant, dans beaucoup de cas, nous avons renoncé à le faire à cause de la difficulté d'homogénéisation et de la lenteur de réaction qui obligeaient souvent à adopter des temps de réaction de huit jours. On aboutit plus rapidement à une solution solide homogène si on part des oxalates coprécipités mais, cette fois, il est nécessaire d'effectuer le dosage des divers éléments à cause de la solubilité différente des oxalates.

En revanche, nous avons préféré utiliser un mélange équimoléculaire de Li_2CO_3 et Fe_2O_3 pour la préparation de LiFeO_2 , dans les conditions fixées par Posnjak et Barth (1); ce composé est bien défini, en particulier sa teneur en lithium correspond à la valeur théorique. De même, des mélanges Fe_2O_3 - LiFeO_2 sont à la base de la formation des solutions solides du protoxyde de fer avec le ferrite en question, le

rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$ étant déduit des pesées.

b - Oxalates coprécipités

Les oxalates coprécipités sont obtenus généralement par action de solutions de sulfates de fer et des cations considérés sur une solution d'oxalate d'ammonium. Après élimination des ions sulfate par lavages et décantations successifs, ces oxalates sont décomposés à l'air à 850°C. Les oxydes formés sont broyés au mortier d'agate avant d'être passés au four de réduction.

2 - APPAREILLAGE DE REDUCTION

La formation, la réduction et l'oxydation des solutions solides à partir des matériaux précédemment définis, sont effectuées dans l'appareil mis au point par J. Aubry et F. Marion (2) et modifié par C. Gleitzer (3) (*Figure 1*).

a - Principe

Un mélange H_2 - H_2O est envoyé sur l'échantillon à traiter placé dans une nacelle de nickel recouvert d'une feuille d'argent à l'intérieur d'un four, à la sortie duquel se trouve un dispositif de trempe. L'atmosphère oxydo-réductrice est obtenue en faisant barboter de l'hydrogène dans une série de tubes contenant de l'eau, placés dans un thermostat. La pression partielle de la vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du thermostat. L'extrémité de l'appareil étant à l'air libre, on peut admettre que la pression d'hydrogène est égale au complément à la pression atmosphérique de la pression de vapeur d'eau.

b - Générateur d'hydrogène

L'hydrogène provenant d'une bouteille de gaz comprimé est purifié de son oxygène par passage dans un four à 500°C contenant du cuivre réduit.

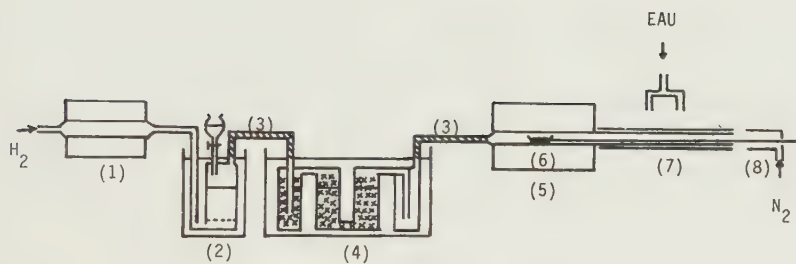


FIGURE 1

APPAREIL DE REDUCTION

- (1) Four à cuivre
- (2) Présaturateur
- (3) Gaine chauffante
- (4) Saturateur
- (5) Four laboratoire
- (6) Nacelle
- (7) Manchon chauffant
- (8) Manchon pour trempe

c - Réalisation du mélange oxydo-réducteur

L'hydrogène traverse d'abord un présaturateur; celui-ci est constitué par un ballon, muni d'un verre fritté, alimenté en eau au moyen d'une ampoule à brome, et placé dans un bain de glycérine dont la température est de 4 à 5° supérieure à celle du saturateur.

Le saturateur comprend une série de quatre colonnes en pyrex, les trois premières étant garnies d'anneaux de verre et remplies d'eau, la quatrième étant vide de façon à débarrasser le courant gazeux de particules d'eau liquide éventuellement entraînées. Le tout plonge dans un bain de glycérine, agité constamment, dont la température est réglée à moins de 1/10e de degré par un régulateur Vertex. Le niveau de l'eau de la troisième colonne est maintenu constant à l'aide d'un siphon.

d - Tube et four laboratoire

Le mélange oxydo-réducteur, maintenu à 110°C, arrive dans le tube laboratoire placé dans un four Chévenard à régulation automatique. De façon à avoir une température homogène à l'intérieur du tube laboratoire, on place entre celui-ci et la paroi du four un tube coaxial d'acier réfractaire.

e - Dispositif de trempe

La partie du tube laboratoire située à l'extérieur du four est maintenue à 110°C par un manchon chauffant amovible pour éviter toute condensation de vapeur d'eau. Pour effectuer la trempe, on enlève le manchon chauffant, puis la nacelle de nickel est tirée dans cette zone extérieure du tube laboratoire arrosée simultanément par un courant d'eau froide. Pour éviter une rentrée d'air possible à cause de la dépression consécutive à la condensation de vapeur d'eau, on envoie à la sortie du tube un contre-courant d'azote R.

3 - VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES SOLUTIONS SOLIDES

Les solutions solides étudiées, de structure cubique à faces centrées, sont soumises à un examen radiocristallographique, la finesse des raies des diffractogrammes pouvant être un critère d'homogénéité. Mais cet examen est insuffisant pour la détection de faibles quantités de fer métal ou de magnétite. Dans ce cas, l'observation au microscope de l'échantillon est beaucoup plus sensible : dans un premier temps, l'approche d'un aimant permanent permet de déceler la présence de grains magnétiques ; on traite ensuite par le thiocyanatoargentate (I) d'ammonium (réactif du dosage de F. MARION (4)) ; si ces grains sont constitués de fer métal, on observe l'apparition de cristaux d'argent très brillants et facilement visibles. Cette méthode permet de déceler des teneurs en métal inférieures à 0,1 % (5).

4 - METHODES D'ANALYSE

a - Dosage du fer dans les oxydes

En l'absence de fer métal, les oxydes sont dissous dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique sous atmosphère inerte. Sur une première prise d'essai, les ions Fe^{2+} sont titrés directement, soit Fe^{2+} ; sur une seconde, les ions Fe^{2+} sont titrés après réduction préalable des ions Fe^{3+} par le chlorure stanneux, soit Fe_{total} ; le réactif titrant utilisé est le bichromate de potassium. De ces deux dosages, il est facile de déduire le degré d'oxydation du fer dans l'échantillon

$$\frac{\text{O}}{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}_{\text{total}}] + \frac{1}{2} ([\text{Fe}_{\text{total}}] - [\text{Fe}^{2+}])}{[\text{Fe}_{\text{total}}]}$$

Si les solutions solides sont en présence de fer métal, la détermination du rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ nécessite la connaissance de la quantité de fer métal et des quantités de fer divalent et trivalent dans les oxydes. Aucune méthode existante ne donnant satisfaction, nous avons dû mettre au point un dosage du fer sous ses trois états (6).

b - Dosage du fer sous ses trois états

b₁ - Principes

Le dosage du fer métal par la technique au thiocynoargentate (I) d'ammonium peut être perturbé par la présence d'oxydes mixtes solubles ou hydrolysables. En effet, cette méthode, fondée sur le dosage d'ions ferreux provenant du déplacement du fer métallique par les ions argent issus du complexe, peut être faussée par la mise en liberté d'ions ferreux d'autres origines. Les produits perturbateurs peuvent être : soit des oxydes libérant des ions ferreux par solubilité dans le milieu complexe légèrement acide, c'est le cas de solutions solides du type $\text{MgO-Fe}_{1-x}\text{O}$ ou $\text{MnO-Fe}_{1-x}\text{O}$; soit des oxydes mixtes hydrolysables en hydroxyde ferrique réductible en présence d'argent divisé, c'est le cas du dioxyde de lithium-fer (III), LiFeO_2 , ou ferrite de lithium.

Le cas des solutions solides ferreuses avait amené F. Marion (4) à limiter le domaine d'application de la technique au thiocynoargentate (I) d'ammonium au dosage de produits contenant un excès de fer par rapport au magnésium ou au manganèse. C. Gleitzer (3) avait rencontré la deuxième difficulté en étudiant la dismutation du protoxyde de fer ou de la magnétite sous l'action de l'oxyde de lithium.

En conservant l'argent comme oxydant, mais en remplaçant le complexe thiocynoargentate par le bromoargentate il est possible d'éliminer les difficultés dues aux oxydes réactifs. Le remplacement du complexe thiocyno par le complexe bromo permet d'opérer en présence d'ions ferriques. Il existe deux possibilités de titrage suivant que l'hydrolyse conduit à des ions Fe^{2+} ou à des ions Fe^{3+} . La première méthode est valable quand l'hydrolyse conduit à des ions Fe^{3+} ; sa sensibilité est plus grande. Ce dosage est également adapté au cas général où les solubilités des oxydes sont négligeables. La deuxième méthode sera valable dans le cas d'oxydes se solubilisant en libérant des ions Fe^{2+} .

α - Première méthode : Cas général et produits hydrolysables en Fe³⁺

Le fer métal est attaqué par le complexe bromoargentate (I) d'ammonium suivant la réaction :



L'argent divisé, ainsi formé, est oxydé par une solution de bromoferrate (III) d'ammonium suivant la réaction :



Finalement, tout se ramène à l'oxydation du fer métal par les ions ferriques



mais l'action intermédiaire de l'argent rend la réaction totale, ce qui n'est pas le cas de la réaction directe.

Le titrage des ions Fe²⁺ donne la teneur en fer métal avec un facteur multiplicatif de 3. Ce titrage se fait par les ions Ce⁴⁺ en présence d'orthophénanthroline ferreuse, après élimination des ions Br⁻ sous forme de bromure de plomb. Les ions ferriques sont introduits par l'intermédiaire de complexe bromoferrate (III) d'ammonium ; la concentration des ions Fe³⁺ est assez diminuée pour pouvoir subsister sans précipitation d'hydroxyde dans un milieu de pH = 4,5, pH convenable pour éviter la dissolution du protoxyde de fer, de la magnétite ou de l'oxyde ferrique. Les oxydes de Fe²⁺ et de Fe³⁺ sont donc respectés par les réactifs et ils peuvent être dosés sans difficulté sur le résidu solide.

L'hydrolyse des ions ferriques provenant de l'attaque d'un ferrite réactif est, d'une part, contrariée par la présence d'un excès de complexe de Fe³⁺ et, d'autre part, elle ne peut modifier le titrage.

β - Deuxième méthode : Produits hydrolysables ou solubles en Fe^{2+}

Dans ce cas, on ne titre plus les ions Fe^{2+} formés, mais les ions Fe^{3+} réduits par l'argent déplacé par le métal. Une quantité connue d'ions Fe^{3+} est ajoutée comme réactif ; un dosage des ions Fe^{3+} subsistant après réaction permet de connaître la quantité d'ions Fe^{3+} utilisée pour oxyder l'argent. Le facteur multiplicatif est 2 au lieu de 3 et la solubilité possible des produits ferreux n'amène pas de perturbation. Les titrages des ions Fe^{3+} se fait à l'aide d'une solution de Ti^{3+} en présence de thiocyanate. Ce dosage nécessite l'élimination des ions Ag^+ , ce qui peut se réaliser par dilution de la solution de bromoargentate, dilution qui provoque la précipitation du bromure d'argent.

b₂ - Réactifs

Bromoargentate (I) d'ammonium

Dissoudre 20 g. de nitrate d'argent dans environ 15 ml d'eau. Verser goutte à goutte, en agitant, cette solution concentrée dans un litre d'une solution aqueuse de bromure d'ammonium à 500 g. par litre. Ajouter 55 g. de chlorure d'ammonium, 8 g. d'acide acétique et 13 g. d'acétate de sodium.

Bromoferrate (III) d'ammonium

Dissoudre 30 g. de chlorure ferrique hexahydraté dans un litre d'une solution aqueuse de bromure d'ammonium à 500 g. par litre. Ajouter 120 g. d'acétate de soude pour amener le pH à 4,5. Cette solution n'est pas stable indéfiniment et doit être conservée au frais pour limiter l'hydrolyse du bromoferrate.

Titrer avec la solution titaneuse.

- Bromure d'ammonium : solution aqueuse à 500 g. par litre
- H_2SO_4 $\frac{1}{9}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: solution aqueuse à 330 g. par litre

- K_2SO_4 : solution aqueuse saturée (120 g./l)
- Solution titrée de sel cérique : 1ml oxyde 1mg de Fe^{2+}
- Indicateur : ortho-phénanthroline ferreuse
- Solution titaneuse : verser environ 18 ml de la solution de $TiCl_3$ à 15 % du commerce dans un litre de HCl 1/1. Cette solution doit être conservée et utilisée sous atmosphère inerte. La titrer par la solution suivante avant chaque dosage
- Solution titrée de $FeCl_3$: 1 ml contient 1 mg de Fe^{3+}
- KSCN : solution aqueuse à 100 g par litre
- Bicarbonate de soude
- HCl 1/1

b₃ - Mode opératoire

α) Dosage du fer métal

Peser une prise d'essai contenant moins de 80 mg de fer métal, verser dans un bécher posé sur un agitateur magnétique. Verser 30 ml de bromo-argentate d'ammonium. Faire passer un courant de gaz inerte au-dessus de la solution d'attaque et agiter à froid pendant 30 minutes ou plus, s'il s'agit de gros grains de fer. Ajouter ensuite exactement 30 ml de bromoferrate (III) d'ammonium titré ; agiter pendant trois quarts d'heure, toujours à l'abri de l'air.

Filtrer rapidement sur creuset filtrant de porosité 3, en ayant soin de verser auparavant 10 ml de H_2SO_4 1/9 au fond de la fiole à filtrer. Laver avec la solution de bromure d'ammonium et ajuster le filtrat à 100 ml dans un flacon jaugé.

α₁ - Titrage des ions Fe^{2+}

Prélever exactement 10 ml de la solution contenue dans le flacon jaugé. Ajouter de la solution de $Pb(NO_3)_2$ jusqu'à disparition de la teinte rouge ; verser ensuite 20 ml de la solution de K_2SO_4 pour éliminer les ions Pb^{2+} éventuellement en excès. Diluer à 150 ml ; laisser reposer le précipité deux minutes ; filtrer sur creuset filtrant de porosité 3 ; laver avec 50 ml d'eau. Ajouter dans la fiole à filtrer 20 ml de H_2SO_4 1/9, deux gouttes d'ortho-phénanthroline ferreuse

et titrer par la solution cérique jusqu'à décoloration.

Nous désignerions par $(Fe^{2+})_m$ le résultat de ce titrage.

α_2 - Titration des ions Fe^{3+}

Prélever exactement 10 ml de la solution contenue dans le flacon jaugé. Diluer à 150 ml pour précipiter AgBr. Filtrer sur creuset filtrant de porosité 4 ; laver avec 50 ml d'eau. Ajouter 20 ml de HCl 12N dans la fiole à filtrer ; ajouter encore 5 ml de la solution de KSCN et une pincée de bicarbonate pour chasser l'air, puis titrer par la solution titanée jusqu'à décoloration. Aller lentement vers la fin et s'assurer, le virage obtenu, qu'une goutte de solution ferrique colore à nouveau le contenu de la fiole à doser.

Nous désignons par $(Fe^{3+})_m$ la différence entre la quantité de Fe^{3+} initialement introduite et celle que l'on vient de doser.

β) Dosage des oxydes

Le résidu d'oxydes, lavé au bromure d'ammonium, puis à l'eau, est dissous par HCl 1/1 sous atmosphère inerte. Le liquide d'attaque est dilué à 100 ml dans une fiole jaugée et on termine par un titrage des ions Fe^{2+} et du fer total.

Nous désignons par $(Fe^{2+})_d$ et par $(Fe^{3+})_d$ les quantités respectives de ces ions résultant du dosage de ces oxydes.

b_4 - Interprétation des résultats

Désignons par $(Fe^0)_r$ la quantité réelle de fer métal et par $(Fe^{2+})_r$ et $(Fe^{3+})_r$ les quantités réelles de ces ions dans les oxydes de l'échantillon.

α) Cas des produits hydrolysables en Fe^{3+}

Nous désignons par $(Fe^{3+})_h$ la quantité d'ions Fe^{3+} provenant de

de l'hydrolyse.

On peut écrire les égalités suivantes :

$$(\text{Fe}^\circ)_r = \frac{(\text{Fe}^{2+})_m}{3}$$

$$(\text{Fe}^{2+})_r = (\text{Fe}^{2+})_d$$

$$(\text{Fe}^{3+})_r = (\text{Fe}^{3+})_d + (\text{Fe}^{3+})_h$$

avec : $(\text{Fe}^{3+})_h = 2(\text{Fe}^\circ)_r - (\text{Fe}^{3+})_m$

β) Cas des produits solubles en Fe^{2+}

Nous désignerons par $(\text{Fe}^{2+})_h$ la quantité d'ions Fe^{2+} solubilisés dans la solution d'attaque du fer métal.

On peut écrire les égalités suivantes :

$$(\text{Fe}^\circ)_r = \frac{(\text{Fe}^{3+})_m}{2}$$

$$(\text{Fe}^{3+})_r = (\text{Fe}^{3+})_d$$

$$(\text{Fe}^{2+})_r = (\text{Fe}^{2+})_d + (\text{Fe}^{2+})_h$$

avec : $(\text{Fe}^{2+})_h = (\text{Fe}^{2+})_m - 3(\text{Fe}^\circ)_r$

γ) Cas des produits non hydrolysables

$$(\text{Fe}^\circ)_r = \frac{(\text{Fe}^{2+})_m}{3}$$

$$(\text{Fe}^{2+})_r = (\text{Fe}^{2+})_d$$

$$(\text{Fe}^{3+})_r = (\text{Fe}^{3+})_d$$

On remarquera que, dans ce cas, le titrage des ions Fe^{3+} n'étant pas nécessaire, il sera possible d'utiliser du bromoferrate (III) d'ammonium non titré.

b₅ - Remarques

Cette méthode permet le dosage du fer sous ses trois états dans des cas où le dosage au thiocynoargentate ne s'applique plus. Il faut cependant remarquer que cette méthode n'est plus applicable dans le cas où une trop forte teneur en produits basiques provoque une élévation du pH au cours de l'attaque (7). De plus, les produits présentant simultanément une hydrolyse en Fe^{2+} et Fe^{3+} , conduisent à une indétermination qu'il n'a pas été possible de lever. La méthode au chlorure mercurique, mise au point au laboratoire par P. Perrot (8), est alors préconisée.

c - Dosage du manganèse

c₁ - Manganèse total

L'oxyde contenant du manganèse est dissous dans l'acide sulfurique 1/4 à chaud. L'oxydation en permanganate est effectuée par du persulfate en milieu sulfophosphorique en présence de nitrate d'argent. Le permanganate formé est dosé par une solution ferreuse de titre connu.

c₂ - Manganèse aux degrés d'oxydation supérieurs à 2

L'oxyde est dissous sous atmosphère inerte dans une solution d'acide sulfurique contenant une quantité connue d'ions ferreux ; ceux-ci sont oxydés quantitativement par le manganèse supposé ici trivalent ; de ce fait, le dosage des ions ferreux en excès permet, par différence, de déterminer la quantité de manganèse trivalent dans l'oxyde. Il va de soi que cette technique n'est pas utilisable si l'échantillon à analyser contient des ions Fe^{2+} en quantité connue. Dans ce cas, aucune méthode existante (9 à 15) ne donne entièrement satisfaction, et nos divers essais, soit de complexation, soit d'oxydo-réduction, n'ont pas abouti.

Nous sommes cependant arrivé à la conclusion que la seule voie possible pour l'analyse des manganowüstites est une attaque oxydante par le bichromate dans des conditions de milieu et d'acidité très strictes.

d - Dosage du magnésium

Le dosage du magnésium se fait par complexométrie par l'acide éthylènediamine tétracétique en milieu tampon ammoniacal en présence de noir ériochrome T. (16). Cependant, de nombreux cations gênants, en particulier le fer et le manganèse, doivent être d'abord éliminés. Pour ce faire, nous avons généralement utilisé une méthode d'extraction simultanée suggérée par G.P. Pedan et ses collaborateurs (17) et mise au point par R. Duchène (18) au laboratoire. Le fer et le manganèse donnent en effet avec le diéthylldithiocarbamate de sodium des complexes brun violacé qui s'extraient bien à l'hexone en milieu pH 5. Le mode opératoire est le suivant : on introduit la prise acide dans l'ampoule à décanter, puis on ajuste le pH jusqu'à 5 au moyen d'acétate de sodium. La solution jaunit alors par début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. On ajoute 2 à 5 g. de diéthylldithiocarbamate de sodium ; il se forme un précipité brun violacé abondant. On verse alors environ 25 ml d'hexone. La phase aqueuse incolore, se troublant par début de décomposition du diéthylldithiocarbamate de sodium, ne doit plus rougir par une nouvelle addition de ce dernier. On passe alors à pH 10 avec le tampon ammoniacal pour le dosage du magnésium.

CHAPITRE II

SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE DE FER DANS LEUR DOMAINE

DE STABILITE

1 - LES SOLUTIONS SOLIDES Fe_{1-x}O - MnO OU "MANGANOWUSTITES" A 850°C

a - Elaboration des isothermes de réduction

Les oxydes de départ sont soumis à 850° à une atmosphère oxydo-réductrice H_2 - H_2O variable pendant 24 heures, puis trempés. L'analyse chimique du fer suivant les méthodes indiquées au premier chapitre, permet de suivre la variation de son degré d'oxydation, désigné par $\left[\frac{\text{O} - \text{Mn}}{\text{Fe}} \right]$, en fonction du pourcentage d'hydrogène du mélange oxydo-réducteur ; MnO est supposé stoechiométrique. Les courbes isothermes de réduction ainsi établies pour des teneurs différentes de manganèse dans les manganowüstites, sont marquées par une nette discontinuité dans leur pente, discontinuité qui correspond à la réduction en fer métal, ce qui permet une bonne précision dans la détermination du pourcentage d'hydrogène correspondant. (Figure 2)

Il est à noter que chaque point de courbe correspondant à la réduction en fer métal représente un équilibre entre le métal, une atmosphère oxydo-réductrice de composition donnée et une solution solide dont on peut calculer la concentration en protoxyde de fer par la relation :

$$N_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} = \frac{\left[\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} \right] \times \left[\frac{\text{O} - \text{Mn}}{\text{Fe}} \right]}{1 + \left[\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} \right] \times \left[\frac{\text{O} - \text{Mn}}{\text{Fe}} \right]} \quad (1)$$

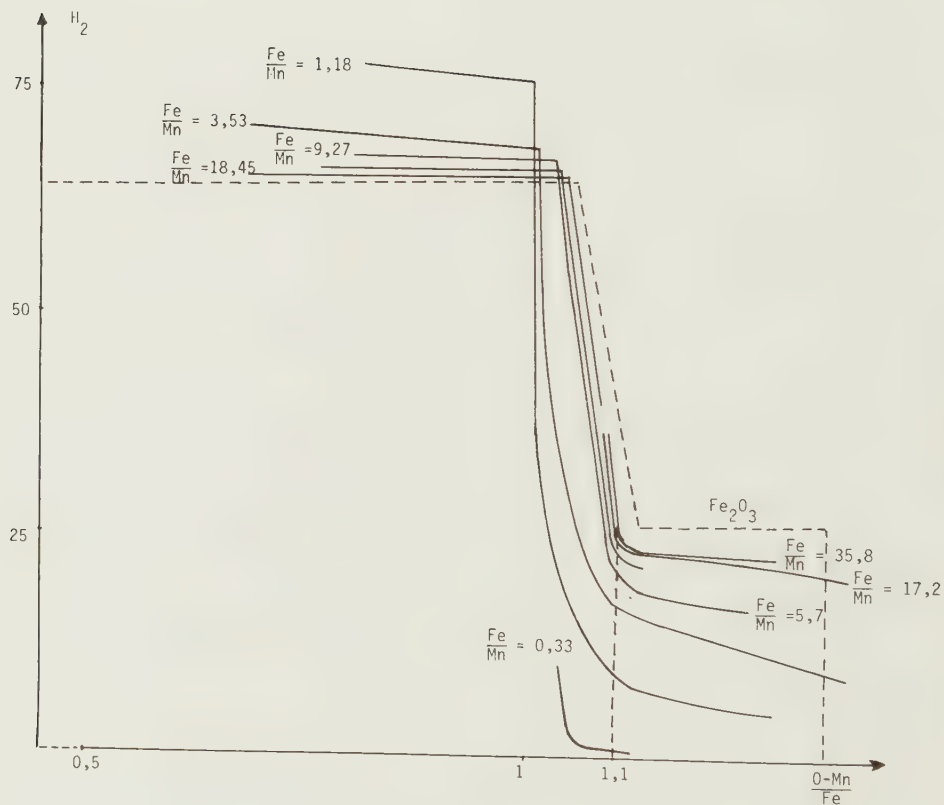


FIGURE 2

ISOTHERMES DE REDUCTION

b - Activité du protoxyde de fer

De l'équilibre de réduction



on peut déduire l'activité du protoxyde de fer dans les manganowüstites. En effet, appliquée à l'équation précédente, la loi d'action de masse donne :

$$\frac{a_{\text{Fe}}^{1-x} p_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{(\text{Fe}_{1-x}\text{O})_{\text{sol.}}} p_{\text{H}_2}} = K$$

Le fer métal qui apparaît au cours de la réduction étant pratiquement exempt de manganèse (3,19), nous pouvons admettre que l'activité du fer est égale à 1 ; d'où

$$a_{(\text{Fe}_{1-x}\text{O})_{\text{sol}}} = \frac{1}{K} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

En choisissant comme état de référence le protoxyde de fer pur à 850°, donc

$$a_{\text{Fe}_{0,955}\text{O}_1} = 1 \text{ et } K = 0,562 \quad (\text{Réf. 2})$$

la relation précédente devient :

$$a_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} = \frac{1}{0,562} \times \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Nous devons cependant remarquer que cette relation est inexacte en toute rigueur puisque, comme on peut le voir sur la *figure 2*, la non stoechiométrie du protoxyde de fer varie.

La concentration du protoxyde de fer $N_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$ dans la solution solide, est déterminée, à partir des résultats analytiques, par la relation (1).

Le tableau ci-dessous résume les différentes valeurs expérimentales que nous avons obtenues.

$N_{Fe_{1-x}O}$	$H_2 \%$	$\frac{H_2O}{H_2}$	$a_{Fe_{1-x}O}$	x
1	64	0,562	1	0,045
0,95	64,5	0,55	0,98	0,041
0,905	65,5	0,527	0,94	0,034
0,855	66,8	0,497	0,885	0,024
0,78	68	0,47	0,83	0,01
0,71	70,8	0,412	0,73	
0,542	75,5	0,325	0,578	0,005
0,49	77,5	0,29	0,517	
0,16	91	0,099	0,179	0,002

Il apparaît donc que les solutions solides $Fe_{1-x}O-MnO$ sont pratiquement idéales, en accord avec certains auteurs, mais d'autres font état d'un écart positif par rapport à l'idéalité et même, pour G.I. Chufarov (20) et ses collaborateurs, d'un écart négatif à 900°C.

En faveur de l'idéalité, nous pouvons citer les travaux expérimentaux, par mesure de pressions d'oxygène à l'équilibre, de P.K. Foster et A.J. Welch (21) à 850 et 1150°C, de S. Matoba et K. Gunji (22) à 800 et 1000°C et de S. Takeuchi, K. Furukawa et K. Gunji (23) à 900°C. Des courbes de réduction obtenues pour trois mélanges d'oxydes de rapport $\frac{Fe}{Mn} = 4, 2$ et 0,25 par R. Schenck, H. Franz et H. Willeke (24), il ressort que l'activité du protoxyde de fer en solution solide dans l'oxyde de manganèse(II) est légèrement supérieure à sa concentration à 800°. Le même résultat apparaît des mesures effectuées

par K. Schwerdtfeger et A. Muan (25) à 1000, 1150 et 1300°C. En s'appuyant sur le caractère idéal de ces solutions solides, F. Körber et W. Oelsen (19) déterminent par le calcul les courbes donnant la composition gazeuse correspondant au début de la réduction en fer métal de 600 à 1200°. C. Gleitzer (3) a vérifié expérimentalement la courbe indiquée par ces auteurs à 1000°.

En faveur de la non idéalité, nous avons relevé l'étude de W. Ringsdorf (26) par mesure de pression d'oxygène à l'équilibre à 900° et, par mesure de f.e.m. de piles, les travaux de H.J. Engell (27) à 800° et 1000° et de V.I. Roshchupkin et V.I. Lavrentev (28) à 1000°. T.D. Takenov, V.F. Balakirev et G.I. Chufarov (29) ont également établi des relations analytiques entre la composition de la phase gazeuse et la concentration en wüstite dans les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{MnO}$ à 900°, 1000° et 1100°C en étudiant la réduction de ferrochromites et de ferroaluminates de manganèse.

La figure 3 permet d'apprécier la très grande divergence des résultats antérieurs ; nous y remarquons également que notre courbe activité-concentration, comme celle de Foster et Welch, présente une allure inhabituelle, en ce sens qu'elle indique que la loi de Raoult n'est pas suivie. Cette anomalie vient certainement du fait que la non stoechiométrie du protoxyde de fer évolue au cours de la dissolution de MnO ; il est donc inexact de vouloir comparer les activités de protoxydes de fer différents. Ceci est surtout vrai pour Fe_{1-x}O contenant peu de manganèse puisque x passe de 0,045 pour la wüstite pure à 0,01 pour une wüstite contenant 22 % de manganèse. Il semble plus logique de comparer les activités des protoxydes voisins de la stoechiométrie et, vu la linéarité de la courbe $a_{\text{FeO}} = f(N_{\text{FeO}})$ dans ce domaine, d'admettre que les solutions solides sont rigoureusement idéales. De cette dernière hypothèse, il découle que l'activité du protoxyde de fer stoechiométrique peut être prise égale à 1, quand il ne contient pas de manganèse. Ceci nous amènerait à envisager Fe_{1-x}O comme une solution solide idéale de FeO et $\text{Fe}_b\text{O}_{b+1}$, comme l'ont fait A. Péneloux et D. Balesdent (30) dans un traitement thermodynamique.

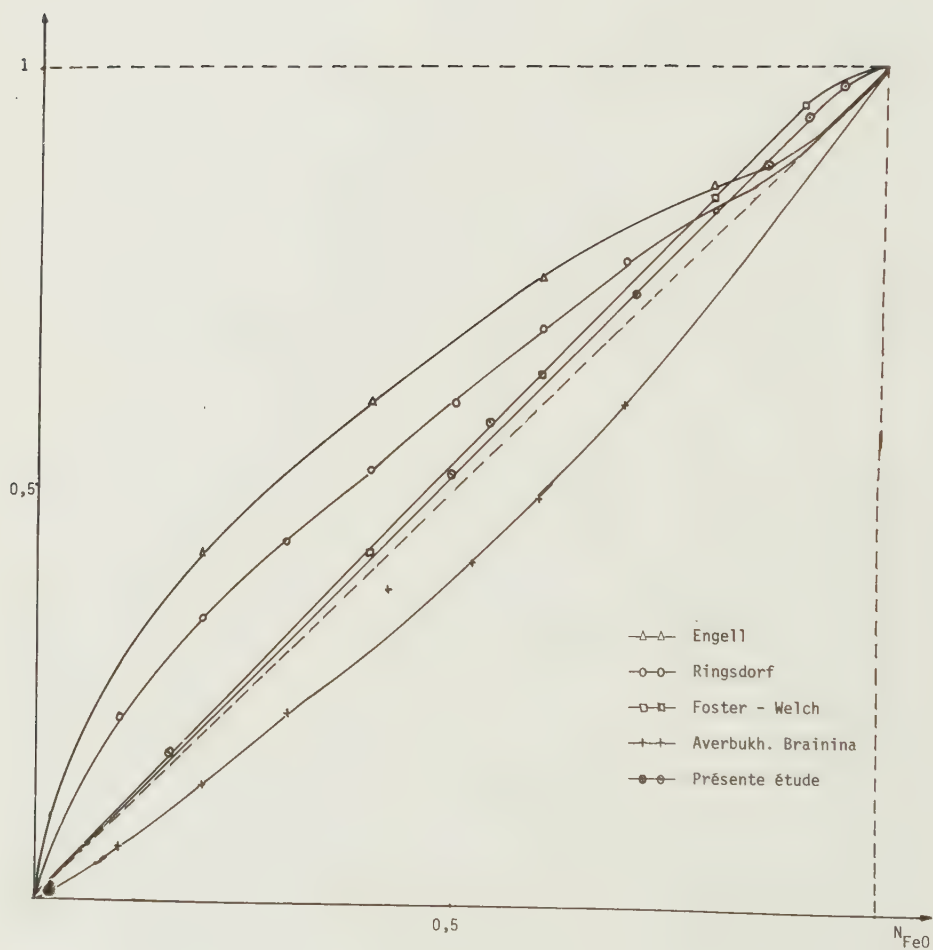


FIGURE 3

Variation de l'activité du protoxyde de fer en fonction de la concentration dans les manganowüstites.

c - Ecart à la stoechiométrie des manganowüstites

c₁ - Limite inférieure d'oxydation

Etant donnée la variation rapide du degré d'oxydation du fer à l'apparition du fer métal, il est facile de déterminer la limite de non stoechiométrie minimale des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MnO}$. Les isothermes de la figure 2 donnent comme valeurs :

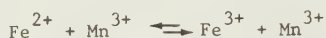
$\frac{\text{Fe (at. g.)}}{\text{Mn (at. g.)}}$	$\left[\frac{\text{O - Mn}}{\text{Fe}} \right]$
18,45	1,045
9,27	1,038
5,7	1,03
3,53	1,012
1,18	1,008

Nous observons donc que le protoxyde de fer tend vers la stoechiométrie quand la concentration en MnO augmente, en accord avec J. Voeltzel et J. Manenc (31) et P. Lacombe et ses collaborateurs (32).

Cependant, en étudiant la réduction de solutions solides dont la teneur en MnO est encore plus élevée, nous notons que le rapport $\left[\frac{\text{O - Mn}}{\text{Fe}} \right]$ augmente à nouveau. En même temps, nous observons une évolution de la couleur puisque, noires jusqu'à présent, les solutions solides prennent une teinte verte de plus en plus claire. Les résultats des analyses sont les suivants :

$\frac{\text{Fe (at. g.)}}{\text{Mn (at. g.)}}$	$\left[\frac{\text{O - Mn}}{\text{Fe}} \right]$
0,33	1,02
0,183	1,03
0,076	1,033
0,025	1,042

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que MnO n'est pas exactement stoechiométrique. En effet, nous avons vu que, pour déterminer le rapport $\left[\frac{O - Mn}{Fe} \right]$ nous dosons le Fe^{2+} et le fer total après la mise en solution acide de la manganowüstite. Si celle-ci contient du Mn^{3+} , il se produit en solution la réaction d'oxydo-réduction suivante :



et ce que nous trouvons comme Fe^{3+} peut être dû en partie au Mn^{3+} .

Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en utilisant le dosage du Fe^{2+} et du Mn^{3+} mis au point par W. Bonsels et I. Linnemann (15) dans le cas des ferrites de manganèse et de zinc. Le principe en est le suivant : l'échantillon est attaqué par une quantité connue d'une solution acide sulfophosphorique de bichromate de potassium titré (dans ce milieu, le fer ferreux est oxydé par le bichromate et non par le manganèse trivalent) ; ensuite Mn^{3+} est réduit par de l'azoture de sodium, et le bichromate en excès est dosé par une solution ferreuse de titre connu. Cependant, G. Schnitt et A. Funke (33) font remarquer que la nécessité de chauffer jusqu'à l'ébullition pour dissoudre les ferrites, rend ce dosage inutilisable. Au cours des essais de cette méthode, nous avons en effet observé à chaud une réduction importante de bichromate. A froid, cette réaction parasite est beaucoup plus lente, à peine sensible au bout de dix minutes, mais très appréciable après une heure. Malgré cet inconvénient, les solutions solides à fort pourcentage de manganèse étant facilement solubles dans le réactif d'attaque, nous avons analysé de cette façon une manganowüstite de rapport $\frac{Fe}{Mn} = 0,183$.

Dosage normal après attaque acide		Dosage Bonsels-Linnemann				
		Temps minimum d'attaque 1 mn. < t < 2 mn.		Temps d'attaque 2 mn.		Temps d'attaque 10 mn.
Fe^{2+}	39 mg	41,2 mg	41,4 mg	41,5 mg	41,7 mg	41,7 mg
Fe total	41,6 mg					

Si l'on accorde un crédit absolu à ce dosage, la présence de Mn^{3+} est donc établie.

D'autre part, nous avons remarqué que les acides fort concentrés provoquent une effervescence au contact des solutions solides $Fe_{1-x}O-MnO$ à forte teneur en manganèse (échantillons verts). Ce fait nous a amené à essayer de détecter la présence de chlore dans le dégagement gazeux après attaque chlorhydrique d'une telle manganowüstite. Le test à l'ortho-tolidine est nettement positif ; dans ce cas également, on peut donc conclure à la présence de Mn^{3+} . En remarque, nous noterons donc que le degré d'oxydation global d'une manganowüstite peut être faussé au cours de son attaque par un acide fort concentré.

Pour terminer, nous indiquerons que MnO , exempt de fer, est faiblement non stoechiométrique dans les mêmes conditions de préparation que les solutions solides. En effet, quel que soit le mélange oxydo-réducteur H_2-H_2O dans les limites possibles du saturateur, nous avons trouvé un rapport $\frac{O}{Mn}$ compris entre 1,0005 et $1,0007 \pm 0,0002$.

c₂ - Limite supérieure d'oxydation

Cette limite est beaucoup plus difficile à préciser avec exactitude : en effet, celle-ci ne peut être déterminée que par l'apparition de Fe_3O_4 qui implique le ferrimagnétisme de l'échantillon ; mais les solutions solides, au cours d'une mauvaise trempe, peuvent amorcer un début de décomposition avec formation de magnétite. Cependant, en se référant à J. Bénard (34) et à des résultats obtenus au laboratoire avec $Fe_{1-x}O-MgO$ (35), nous pensons que la décomposition des solutions solides est d'autant moins rapide que le pourcentage de manganèse augmente et, de ce fait, le risque d'erreur est d'autant diminué.

Nous avons rapporté dans le tableau suivant la limite supérieure d'oxydation de diverses solutions solides $Fe_{1-x}O-MnO$ sans tenir compte de la non stoechiométrie de MnO .

H ₂ %	Fe (at. g.) Mn (at. g.)	$\left[\frac{O - Mn}{Fe} \right]$
26 - 26,9	∞	1,125 - 1,12
26,9 - 28	99	1,115 - 1,11
28	35,8	1,10
25,4	17,2	1,10
23	9,27	1,10
21,2	5,7	1,10
17,5	3,53	1,10
9,5	1,18	1,10
0,5	0,33	1,10

A l'examen de ces résultats expérimentaux, plusieurs remarques s'imposent :

- pour des manganowüstites à très faibles concentrations en manganèse, la magnétite apparaît pour une atmosphère moins oxydante que pour le protoxyde de fer pur ; ceci voudrait donc dire que la phase ferrimagnétique dissolvant du manganèse, augmenterait son domaine de stabilité au détriment de la phase type protoxyde, mais en augmentant la teneur en manganèse, on s'aperçoit très vite que c'est cette dernière qui est stabilisée. On est alors amené à penser que le manganèse favorise la croissance de grains de magnétite et, par là même, facilite leur détection ; ceci est en accord avec les observations de W.L. Roth (36) et F.B. Koch (37) en particulier qui indiquent que la structure magnétite existe dans les protoxydes de fer les plus oxydés, mais alors, elle serait superparamagnétique et non décelée à l'aimant.

- le nombre de lacunes rapporté au nombre d'atomes de fer est constant ; ce fait ne peut être considéré comme significatif, sinon qu'il est un argument supplémentaire en faveur de la non stoechiométrie de l'oxyde manganoux dans les manganowüstites.

Il est donc préférable de définir les limites de la non stoechiométrie des manganowüstites par le rapport $\left[\frac{O}{Fe + Mn} \right]$ que l'on déduit des données de

l'analyse par la relation
$$\left[\frac{O}{Fe + Mn} \right] = \frac{1 + \left[\frac{O - Mn}{Fe} \right] \times \left[\frac{Fe}{Mn} \right]}{1 + \left[\frac{Fe}{Mn} \right]}$$

$\frac{Fe}{Mn}$	Limite inférieure $\frac{O}{Fe + Mn}$	Limite supérieure $\frac{O}{Fe + Mn}$
35,8	-	1,097
18,45	1,042	-
17,2	-	1,095
9,27	1,035	1,09
5,7	1,025	1,085
3,53	1,01	1,077
1,18	1,005	1,055
0,33	1,004	1,025
0,183	1,002	-
0,076	1,001	-
0,025	1,0009	-

d - Domaine d'existence des manganowüstites dans le diagramme
Fe - Mn - O à 850°C

La connaissance des limites inférieure et supérieure d'oxydation des manganowüstites, permet de définir leur domaine d'existence dans le diagramme Fe-Mn-O. Toutefois, étant limité au saturateur à hydrogène-vapeur d'eau à des pressions d'oxygène de l'ordre de 10^{-12} atmosphère, il existe une certaine imprécision dans la limite supérieure d'oxydation des solutions solides riches en manganèse (*figure 4*). Celle-ci a, en effet, été obtenue par extrapolation de nos points expérimentaux aux points donnés dans la littérature pour l'équilibre $MnO-Mn_3O_4$ (25, 38, 39). Nous pensons préciser cette limite ultérieurement en utilisant l'oxystat mis au point par le professeur F. Marion, appareil qui permet de travailler à des pressions d'oxygène allant de 10^{-12} à 1 atmosphère.

En poursuivant l'oxydation des manganowüstites au-delà de leur limite, on observe la formation d'une phase type magnétite, dont la nature exacte n'a pu être appréciée par la seule analyse radiocristallographique. Il a fallu une analyse thermomagnétique, pour prouver qu'elle contenait du manganèse. Par ailleurs,

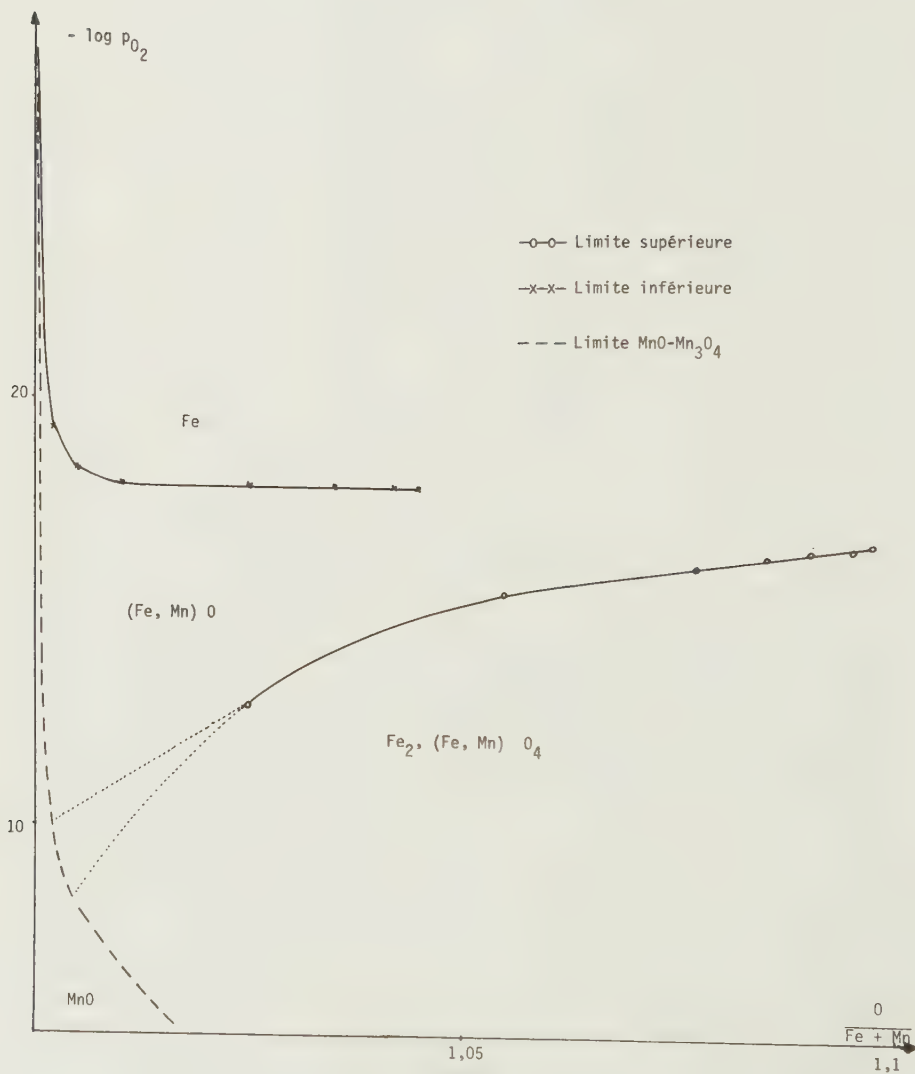


FIGURE 4

Variation des limites du degré d'oxydation des manganowüstites avec la pression d'oxygène à 850°C.

des études antérieures (40, 41) ont établi que les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MnO}$ sont en équilibre avec des magnétites substituées au manganèse, magnétites moins riches en manganèse que les solutions solides.

Des portions d'isothermes relatives à ce domaine, il est possible de déterminer les droites de correspondance entre la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MnO}$ et son homologue spinelle qui a la même pression d'oxygène d'équilibre (42). Il suffit de choisir un pourcentage d'hydrogène pour lequel on coupe deux isothermes dans le même domaine biphasé ; on obtient ainsi deux valeurs du rapport $\frac{\text{O}}{\text{Fe} + \text{Mn}}$ correspondant à des mélanges différents des mêmes solutions solides ; ces deux valeurs sont reportées dans le diagramme Fe-Mn-O ; la droite joignant ces deux points, représente le lieu d'équilibre cherché. Celle-ci coupe les extrémités du domaine en deux points qui définissent les compositions de la manganowüstite et de son homologue spinelle. La figure 5 précise la partie du diagramme concerné : en pointillé, sont indiqués les résultats de H.J. Engell et ses collaborateurs (41) que nous pensons erronés parce que ces auteurs déterminent la teneur en manganèse des manganowüstites par la seule mesure du paramètre cristallin, alors que ce dernier varie aussi avec le degré d'oxydation. Nous avons également figuré les courbes d'égale pression d'oxygène dans le domaine monophasé ; la cassure des isobares correspond au rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}} = 0,85$ et laisse augurer un comportement différent des manganowüstites autour de cette composition.

e - Etude radiocristallographique

La variation du paramètre cristallin des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MnO}$ à leur limite inférieure d'oxydation, en fonction de la teneur en MnO, a fait l'objet de plusieurs études assez concordantes (21, 32, 43) ; nous nous sommes donc plus particulièrement intéressé à leur limite supérieure d'oxydation. Les paramètres exprimés en unités absolues ($a \pm 0,003 \text{ \AA}$) ont été calculés à partir de diagrammes de poudre Seeman-Bohlin en utilisant le chlorure de sodium comme étalon interne (figure 6).

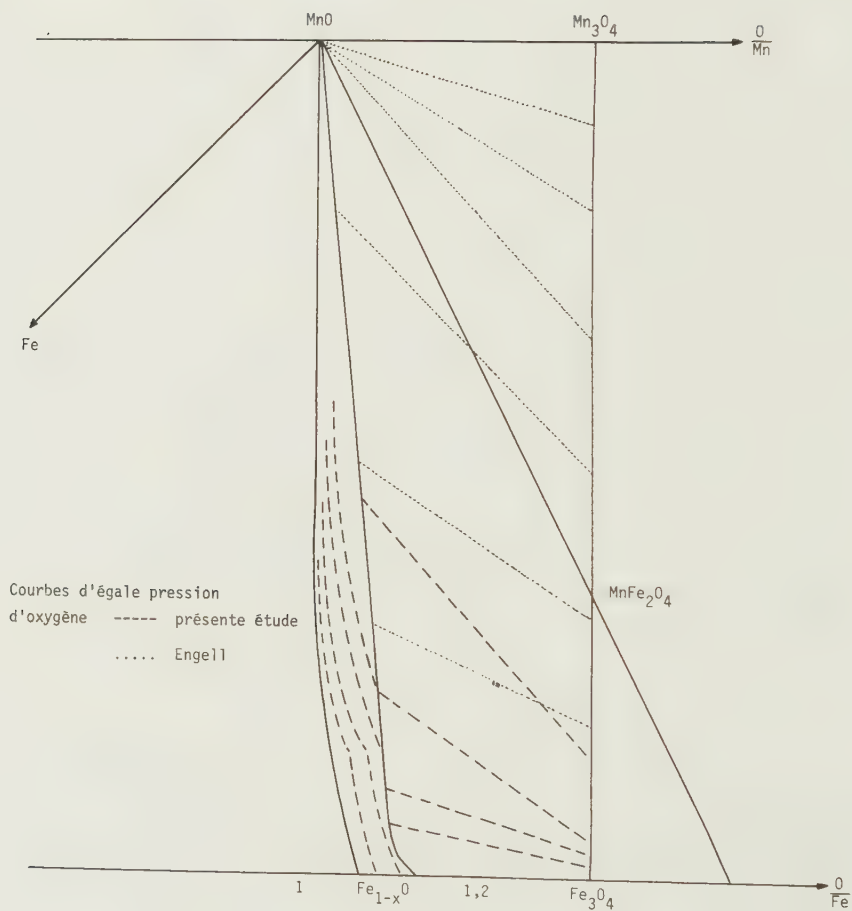


FIGURE 5

Domaine d'existence des manganowüstites à 850°C

MnO % (moles)	3	5	9,5	14,5	22	45,8
a (Å)	4,297	4,302	4,309	4,317	4,337	4,367

D'autre part, nous avons observé, comme l'ont fait de nombreux auteurs (7, 36, 37, 44, 45, 46, 47, 48) pour le protoxyde de fer pur, des raies supplémentaires sur les clichés avant l'apparition de la phase magnétique jusqu'à une concentration en MnO de l'ordre de 20 %. Le tableau suivant précise dans quels cas (indiqués par +) ces raies sont visibles.

MnO % (moles) $\frac{O-Mn}{Fe}$	3	5	9,5	14,5	22
1,07	-	-	-	-	-
1,080		+	-	-	-
1,088	+	+	-	-	-
1,093	+	+	+	+	-
1,100	+	+	+	+	-

Ces raies de diffraction sont généralement attribuées à une surstructure résultant d'un ordre des lacunes. R. Collongues (42) a déduit des distances interréticulaires observées une maille quadratique dont la base est construite sur les diagonales de la maille élémentaire cubique. J. Manenc (47) et T. Herai (44) ont précisé qu'il existait deux types de surstructure pour le protoxyde riche en oxygène : la première, appelée P', correspond à une période comprise entre 2,5 et 2,8 fois le paramètre de la maille type NaCl ; la deuxième, appelée P'', observée pour une teneur en oxygène encore plus élevée et sur les produits trempés, correspond à une maille cubique de paramètre 5 fois plus grand que celui du protoxyde initial. Plus récemment, dans une étude

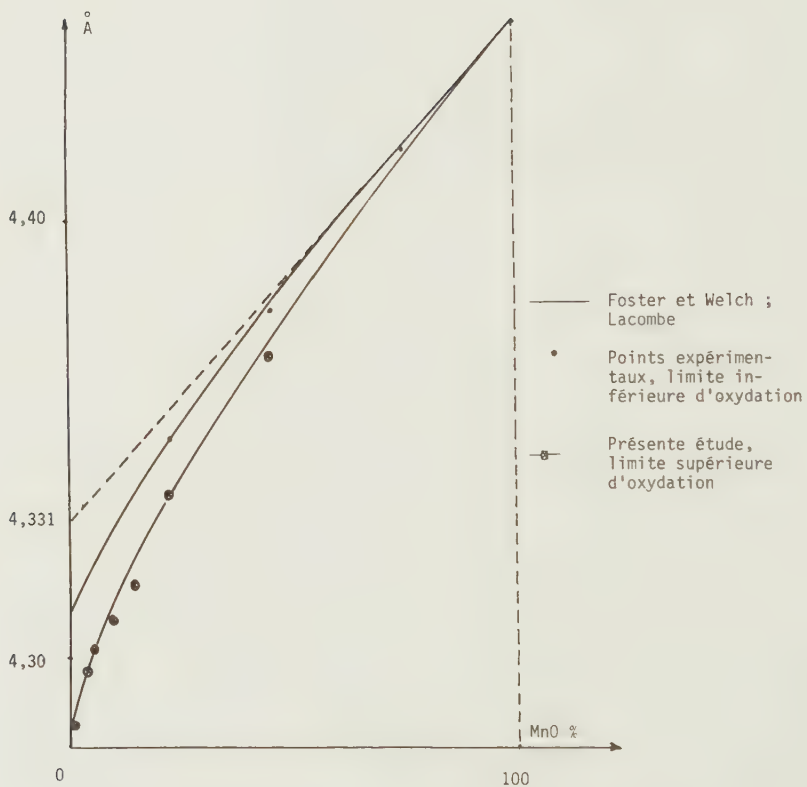


FIGURE 6

Paramètres cristallins des manganowüstites.

cristallographique très poussée, F.B. Koch (37) a établi que le modèle de la structure ordonnée pour $\text{Fe}_{0,902}\text{O}_1$ pourrait être le suivant : un groupe de 13 lacunes se trouve en chaque point d'un réseau cubique simple de paramètre triple de celui du réseau principal, 4 sites tétraédriques étant occupés dans chaque groupe de lacunes. Enfin, dans une étude par diffraction des neutrons, B.E.F. Fender (48) pense que la maille la plus vraisemblable englobe 125 mailles de protoxyde.

Les diagrammes de poudre étant insuffisants, il nous fallait, pour apporter une contribution à ce problème, préparer des monocristaux de wüstite. Par oxydation de plaquettes de fer, suivant la méthode indiquée par T. Herai (44), nous avons obtenu des gros cristaux présentant un aspect lisse et brillant, mais n'ayant aucun caractère monocristallin. Nous nous sommes alors inspiré d'une méthode décrite par Z. Hauptman (49) pour la croissance de monocristaux de magnétite. Cet auteur préconise le transport chimique par les chlorures, fondé sur la réaction réversible suivante :



Nous avons opéré de la manière suivante : l'échantillon de wüstite, dans un tube d'argent, est placé dans une ampoule de silice dans laquelle on introduit, après y avoir fait le vide, de l'acide chlorhydrique anhydre sous une pression de 20 mm de mercure ou quelques milligrammes de FeCl_2 . L'ampoule scellée est placée dans une autre ampoule de silice dans laquelle on fait également le vide. L'ensemble est chauffé pendant 15 jours à 900°C . La première ampoule de silice est attaquée par la wüstite pour donner de la fayalite, ce qui indique que la réaction réelle de transport n'est pas réalisable avec ce matériau. Cependant, dans le tube d'argent, où a eu lieu une recristallisation in situ, on a obtenu des monocristaux de $\text{Fe}_{0,890}\text{O}_1$ dont la taille n'excédait pas quelques dixièmes de millimètres. S'ils présentent parfois la forme classique des monocristaux cubiques, plus généralement ils ont l'apparence de billes dont l'aspect donne l'illusion d'un solide recristallisé après fusion. Leur étude a été effectuée par M. Cathelain (50) au laboratoire de Monsieur le Professeur Tridot à Lille. Il ressort de cette étude que le protoxyde de fer possède une

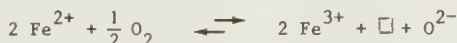
surstructure cubique de même orientation, de même réseau de Bravais à faces centrées que la structure fondamentale, mais de paramètre cinq fois plus élevé et de groupe de symétrie différent. Malheureusement, l'étude détaillée n'a pu être menée à son terme, en raison du petit nombre des réflexions observées. Quoiqu'il en soit, en se référant à un système cubique pour la surstructure de la wüstite pure, il est possible d'interpréter les clichés des manganowüstites. En effet, en comparant les distances réticulaires dans le tableau ci-dessous par exemple, on se rend compte que celles-ci ne sont pas fonction d'un seul paramètre, puisque certaines diminuent de valeur tandis que la maille fondamentale augmente de volume.

Distances réticulaires (Å)		Intensités	h, k, l
Fe _{1-x} O a = 4,286 Å	Fe _{1-x} O - MnO (9,5% MnO) a = 4,310 Å		
3,22	3,20	fff	(6, 2, 2)
2,777	2,77	F	3, 5, 5
2,645	2,63	F	8, 0, 0
2,57	2,57	f	(6, 0, 6)
2,36	2,38	fff	(1, 1, 9)
2,11	2,12	m	2, 0, 10
2,07	2,08	fff	2, 2, 10
1,665	1,665	fff	8, 0, 10
1,441	1,439	m	10, 5, 10

Les distances réticulaires des raies les plus intenses sont données à $\pm 0,003$ Å. Les valeurs des indices h, k, l, indiquées entre parenthèses n'ont pas été répertoriées par M. Cathelain. La surstructure subit vraisemblablement une déformation quadratique, avec contraction de la base où seraient alors concentrées les lacunes et extension de la hauteur à cause de la plus grande taille des ions Mn²⁺ (0,82 Å au lieu de 0,77 Å (51)).

f - Relation entre l'écart de non stoechiométrie et la
pression d'oxygène

L'équation de formation des lacunes de fer dans le protoxyde peut s'écrire :



Si le fer trivalent et les lacunes sont des espèces indépendantes, donc non associées, la loi d'action de masse appliquée à cet équilibre donne :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\square] [\text{O}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}} + K$$

En confondant activité et concentration, et en étendant l'équilibre précédent aux solutions solides désignées par $(\text{Fe}_y \text{Mn}_{1-y})_{1-x} \text{O}_1$, on retrouve la loi théorique indiquée par H.J. Engell (27)

$$x = K(p_{\text{O}_2})^{1/6} y^{2/3}$$

Nos résultats expérimentaux pour les manganowüstites, ceux de F. Marion (2) pour la wüstite pure et ceux de A. Berthet (35) pour les magnésio-wüstites, transcrits dans les figures 7 et 8, permettent de suivre respectivement la variation de $\log x$ avec $\log p_{\text{O}_2}$ ou $\log y$. On se rend compte que la loi en $(p_{\text{O}_2})^{1/6}$ n'est vérifiée que pour les solutions solides à faible teneur en manganèse ou magnésium (inférieure à 20 %) et seulement si elles sont suffisamment lacunaires, sinon la valeur de l'exposant de p_{O_2} se situe entre 1/3 et 1/4. Pour la wüstite pure, ce changement de comportement correspond à la composition $\text{Fe}_{0,924} \text{O}_1$, composition qui coïncide avec la frontière des wüstites W_1/W_2 déterminée par P. Vallet et ses collaborateurs (52, 53). Si les wüstites sont plus riches en manganèse ou magnésium, on a une loi $x = K(p_{\text{O}_2})^{1/n}$ avec $1/n$ constant pour tout le domaine d'existence, mais cette fois, $1/n$ a des valeurs de l'ordre de 1/2, 2/3. La loi en $(p_{\text{O}_2})^{1/6}$ n'étant pas suivie, on ne peut donc pas considérer une simple formation de lacunes de Fe^{2+} ; on ne peut pas interpréter non plus tous les résultats par une association simple des lacunes puisqu'on trouve pour $1/n$ des valeurs autres que 1/2 ou 1/4.

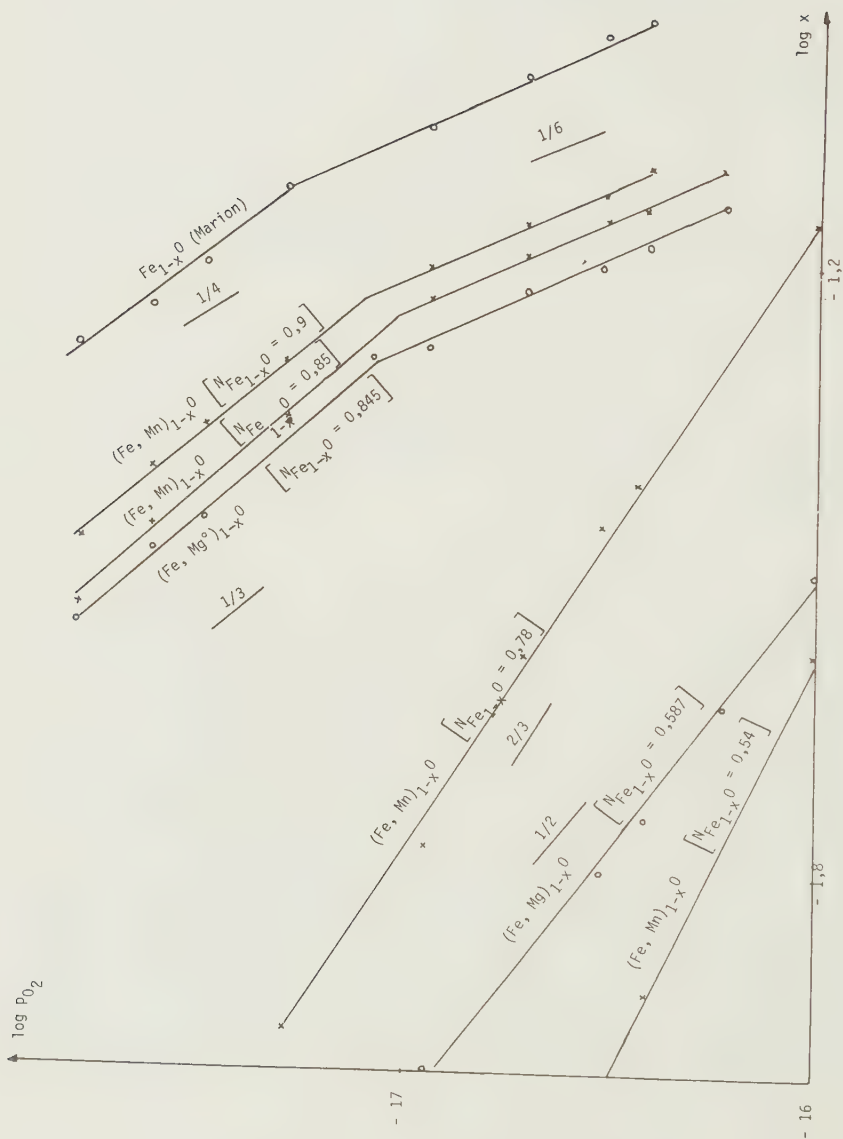


FIGURE 7

Variation de l'écart à la stoechiométrie x avec p_{O_2}
(Courbes logarithmiques).

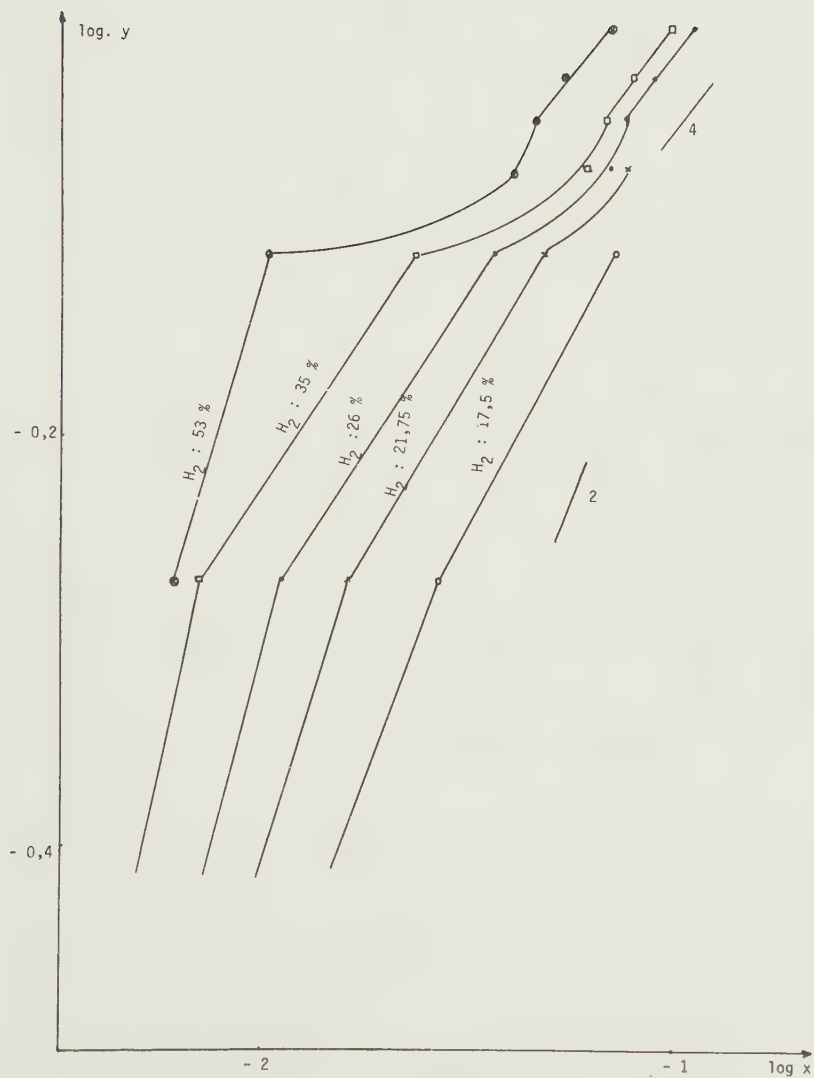


FIGURE 8

Variation de x avec la teneur en Fe_{1-x}O
de la manganowüstite y .

(Courbes logarithmiques)

Les valeurs comprises entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ peuvent vouloir dire qu'il existe des états intermédiaires entre les associations idéales ($2\text{Fe}^{3+} + \square$) et ($\text{Fe}^{3+} + \square$). Les valeurs supérieures à $\frac{1}{2}$ impliquent des complexes plus importants : par exemple, la valeur $2/3$ peut s'expliquer par la présence d'un complexe ($8\text{Fe}^{3+} + 2\square$), ($7\text{Fe}^{3+} + 3\square$) ou encore ($6\text{Fe}^{3+} + 4\square$), ce qui est plus vraisemblable. La figure 8 fait ressortir la variation de $\log x$ avec le logarithme de la teneur en protoxyde de fer des manganowüstites, c'est-à-dire, $\log y$. Le rapport $\frac{\log x}{\log y}$ est toujours nettement supérieur à $2/3$; il est de l'ordre de 2, 2,5 pour $y < 0,8$, ce qui est compatible avec l'association envisagée précédemment dans ce domaine. En effet, de la réaction de formation des lacunes, on peut déduire une loi générale :

$$x = K(p_{\text{O}_2})^{1/n} y^{4/n}$$

n variant avec le type d'association de ces lacunes. Dans le cas présent, on aurait donc des lois telles que :

$$x = K(p_{\text{O}_2})^{1/2} y^2 \quad \text{ou} \quad x = K(p_{\text{O}_2})^{2/3} y^{8/3}$$

qui reflètent assez bien les variations expérimentales. Après une cassure nette des courbes pour y voisin de 0,8, ce qui indique un changement profond dans le processus lacunaire, on trouve pour le rapport $\frac{\log x}{\log y}$, une valeur de 4 pour y compris entre 0,9 et 1. Dans ce domaine, les résultats expérimentaux pourraient se traduire dans une loi :

$$x = K(p_{\text{O}_2})^{1/6} y^4 \quad \text{ou} \quad x = K(p_{\text{O}_2})^{1/4} y^4$$

suivant l'écart à la stoechiométrie, loi qui n'entre pas dans le cadre de l'expression générale indiquée plus haut. On pourrait envisager de résoudre ce problème en supposant, comme l'ont fait P. Kofstad et A.Z. Hed (54) pour le protoxyde de fer pur, l'existence de défauts complexes constitués par l'association plus ou moins forte de lacunes simples et de défauts de Frenkel.

En conclusion, on retiendra que le caractère d'association des lacunes dans les solutions solides est d'autant plus marqué qu'il y en a moins,

que cette diminution du nombre de lacunes soit due à une pression d'oxygène moins forte ou à une dilution de la wüstite par MnO ou MgO. Ce résultat, assez surprenant, à priori, n'est pas confirmé pour la wüstite pure par des mesures de diffusion et de conductivité. P. Hembree (55) obtient des coefficients de diffusion d'autant plus faibles que l'écart à la stoechiométrie augmente et explique cette décroissance de la mobilité des lacunes, soit par un ordre, soit par la formation de complexes. D.S. Tannhauser (56) et J.B. Wagner Jr. (57) observent que la conductivité suit la même loi de variation que l'écart à la stoechiométrie vis-à-vis de la pression d'oxygène d'équilibre, ce qui implique une relation linéaire entre conductivité et nombre de lacunes.

En revanche, K.W. Hansen et I.B. Cutler (58) ont constaté que la conductivité électrique diminue très rapidement et d'une façon non linéaire avec la quantité de Fe^{3+} d'une part, et avec la dilution de Fe_{1-x}O par MgO d'autre part, ce qui indique des processus de conduction très différents dans les magnésio-wüstites.

Remarque

Dans la formule reliant x , y et p_{O_2} , nous avons considéré $[\text{Fe}^{2+}] = 1 - 3x \sim 1$. Il est certain que cette approximation est d'autant moins valable que l'oxyde est moins stoechiométrique, ce qui est le cas des wüstites faiblement substituées au manganèse et au magnésium. Nous devons donc obtenir une variation de x telle que :

$$\frac{x^3}{(1 - 3x)^2} = K(p_{\text{O}_2})^{1/2} y^2$$

si le fer et les lacunes sont totalement indépendants. Contrairement aux observations de G. Lehmann (59), la fonction $\frac{x^3}{(1 - 3x)^2}$ n'est pas une fonction linéaire de $(p_{\text{O}_2})^{1/n}$ dans la wüstite pure ; on observe toujours le changement de la valeur de $1/n$ pour $\text{Fe}_{0,924}\text{O}$. De plus, la loi indiquée ci-dessus n'est pas vérifiée : en effet, pour les wüstites plus oxydées que $\text{Fe}_{0,924}\text{O}$, les points expérimentaux traduisent une loi de la forme :

$$\frac{x^2}{(1 - 3x)^2} = K(p_{O_2})^{1/2}$$

tandis que pour les wüstites plus riches en fer, la loi

$$\frac{x}{(1 - 3x)^2} = K(p_{O_2})^{1/2}$$

est la plus représentative de l'expérience.

2 - LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe, Mn, Mg)_{1-x}O

Nous avons pensé que les solutions solides (Fe, Mn, Mg)_{1-x}O qui existent quelles que soient les proportions des divers constituants, pouvaient présenter un intérêt sous deux aspects :

- étudier l'évolution de l'activité du protoxyde de fer en fonction des quantités respectives de manganèse et de magnésium
- retrouver l'anomalie de stoechiométrie que nous attribuons au manganèse trivalent.

En effet, nous venons de voir que les manganowüstites sont idéales, point contesté par de nombreux auteurs, alors que ceux qui ont étudié les magnésio-wüstites ont établi unanimement que celles-ci présentent un écart positif à l'idéalité (35, 60, 61, 62). Par ailleurs, en solution dans l'oxyde de magnésium, le protoxyde de fer tend vers la stoechiométrie pour l'atteindre dans une solution solide à 65-70 % de MgO en mole (35).

L'étude de ces solutions solides a été conduite comme précédemment (18) ; nous signalerons cependant que leur préparation a été effectuée en deux temps : en effet, pour s'assurer du rapport $\frac{Mn}{Mg}$, nous avons d'abord préparé des solutions solides MnO-MgO auxquelles nous avons ajouté des quantités différentes de Fe₂O₃ avant de les passer au four de réduction à 850°. L'activité de la wüstite dans les solutions solides a été déduite du pourcentage d'hydrogène pour lequel le fer métal apparaît, en prenant comme référence une activité égale à 1 pour la wüstite pure à sa limite inférieure d'oxydation (*figure 9*). On note effectivement une évolution vers

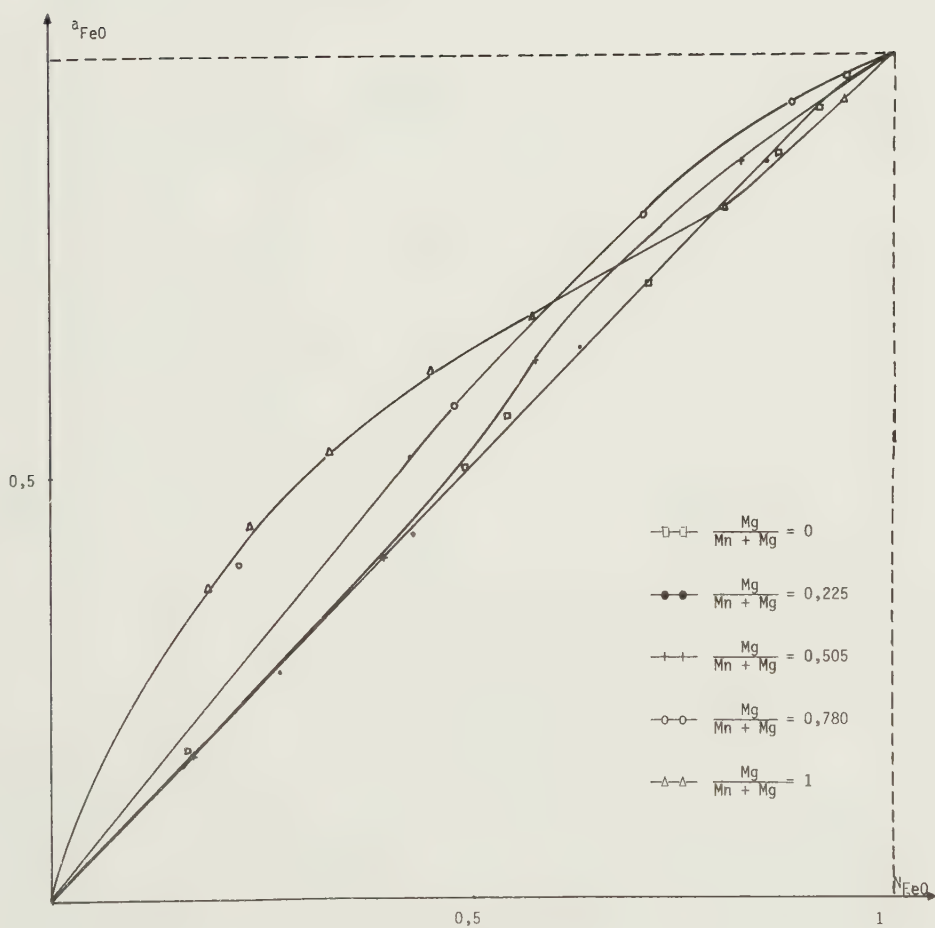


FIGURE 9

Variation de l'activité du protoxyde de fer dans différentes solutions solides $(Fe, Mn, Mg)O_1$.

l'idéalité quand la teneur en manganèse augmente. La figure 10 fait ressortir l'influence du Mn^{3+} sur le degré d'oxydation apparent du fer tandis que la figure 11 montre que la quantité d'oxygène rapportée au nombre total de cations tend vers 1 avec la dilution de la wüstite quelle que soit la solution solide.

$\frac{Mg}{Mn + Mg}$	$\frac{Fe}{Fe + Mn + Mg}$	$H_2 \%$	$\frac{O - (Mn + Mg)}{Fe}$	$\frac{O}{Fe + Mn + Mg}$	$N_{Fe_{1-x}O}$	$a_{Fe_{1-x}O}$
0,225	0,846	67	1,030	1,025	0,850	0,876
0,225	0,628	73	1,015	1,009	0,632	0,658
0,225	0,426	81,2	1,010	1,005	0,428	0,434
0,225	0,270	86,8	1,015	1,004	0,272	0,270
0,505	0,818	67	1,030	1,023	0,820	0,875
0,505	0,575	73,5	1,010	1,006	0,578	0,642
0,505	0,390	81,5	1,015	1,005	0,393	0,403
0,505	0,165	91	1,028	1,004	0,168	0,170
0,780	0,877	65,2	1,032	1,028	0,880	0,948
0,780	0,704	68,5	1,012	1,008	0,705	0,818
0,780	0,476	75,2	1,010	1,005	0,478	0,587
0,780	0,220	81,5	1,015	1,003	0,222	0,400

3 - LES SOLUTIONS SOLIDES $Fe_{1-x}O - LiFeO_2$

R. Collongues (46) a montré l'existence de solutions solides en toutes proportions entre le protoxyde de fer et le ferrite de lithium $LiFeO_2$ et mesuré leurs paramètres cristallins. C. Gleitzer (3) a établi, à 700°C, le domaine de ces solutions solides dans le diagramme Fe-Li-O, en étudiant la réduction de deux mélanges d'oxydes correspondant aux rapports $\frac{Fe}{Li}$ égaux à 5 et 10. Dans cette étude, nous apportons quelques précisions quant à l'activité du protoxyde de fer et à sa stoechiométrie et nous montrons que le paramètre des solutions solides ne varie pas linéairement avec la composition.

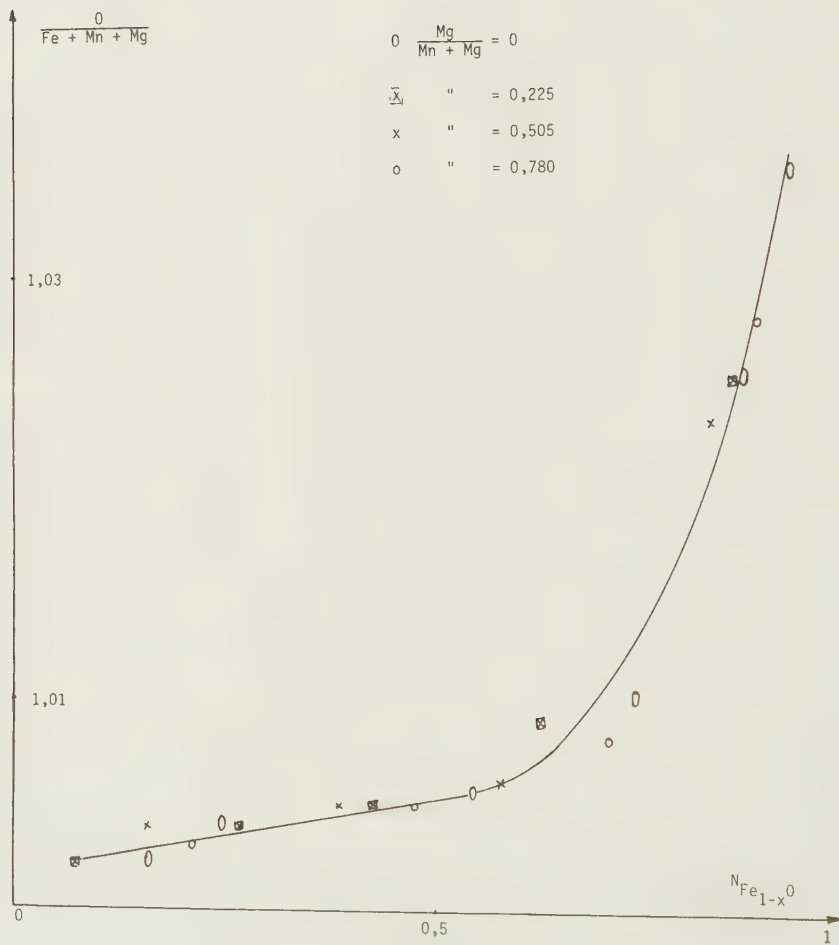


FIGURE 11

Variation du rapport $\frac{0}{\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg}}$ en
 fonction de $N_{\text{Fe}1-x}\text{O}$

a - Activité du protoxyde de fer

Comme précédemment, l'activité du protoxyde de fer en solution peut être déterminée à partir de l'équilibre :



Cependant, nous ne pouvons pas considérer ce seul équilibre pour toutes les compositions : en effet, le ferrite de lithium est lui-même réductible en fer métal, et ceci par un mélange $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 96 % d'hydrogène à 700° (3). Nous nous sommes donc bornés à étudier des solutions solides dont on pouvait admettre que seule la wüstite se réduisait en fer métal. La figure 12 fait ressortir que celles-ci présentent un écart négatif à l'idéalité.

$\frac{\text{Fe (at. g)}}{\text{Li (at. g)}}$	$\text{H}_2 \%$	$N_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$	$a_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$
∞	70	1	1
10	74,8	0,825	0,785
5	82,2	0,670	0,505
3	86,6	0,50	0,360
2	91,9	0,333	0,206
1	96	0	0

Précisons que pour le calcul de $N_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$, nous avons pris, par analogie avec les autres oxydes, $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ comme formule du ferrite de lithium.

b - Ecart à la stoechiométrie

R. Collongues désigne les solutions solides par la formule générale $\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y\text{O}_1$ avec $0 < y < 0,5$, en considérant le seul processus de substitution du fer par le lithium $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Li}^+$. En voulant faire apparaître aussi la formation des lacunes suivant le processus $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$, nous avons

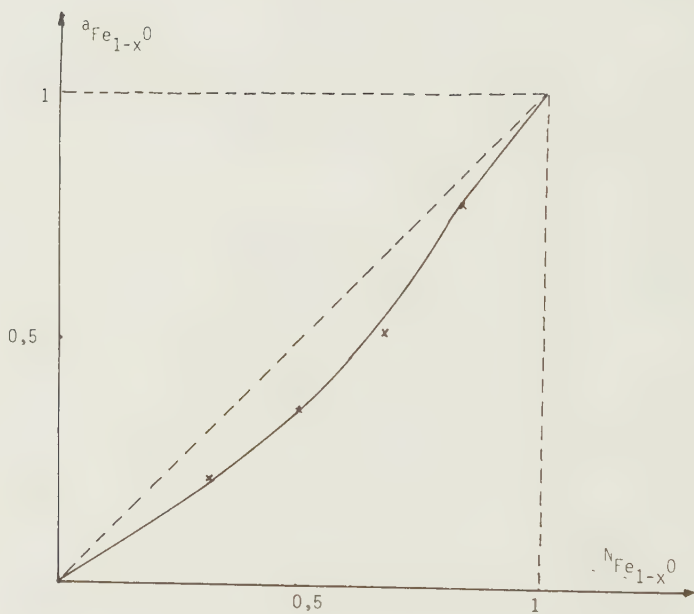


FIGURE 12

Activité du protoxyde de fer dans les solutions
solides $Fe_{1-x}O - Li_{0,5}Fe_{0,5}O$ à $700^{\circ}C$

utilisé comme formule $\text{Fe}_{1-3x-2y}^{2+} \text{Fe}_{2x+y}^{3+} \text{Li}_y^+ \square_x \text{O}_1$ avec $0 < y < 0,5$;
 x définit donc l'état de non stoechiométrie de la wüstite dans ces solutions
solides. Connaissant par l'analyse les rapports $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}} = u$ et $\frac{\text{O}}{\text{Fe}} = v$, on déduit
facilement x par la relation :

$$x = \frac{2uv - 2u - 1}{2uv + 1}$$

Le tableau suivant résume les différents résultats obtenus,
comparés à ceux de C. Gleitzer (3) marqués d'un astérisque.

$\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$	Limite supérieure d'oxydation		Limite inférieure d'oxydation	
	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	x	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	x
∞	1,14	0,122	1,058	0,054
26			1,067	0,043
10	* 1,13	0,075	* 1,07	0,018
			1,063	0,013
7	+ 1,12	0,049		
5	* 1,13	0,032	* 1,11	0,009
			1,105	0,005
			+ 1,106	0,006
4			1,125	0

Nos limites des écarts à la stoechiométrie sont légèrement inférieures à celles de C. Gleitzer, qu'elles aient été déduites d'isothermes de réduction, ou qu'elles aient été déterminées à partir de recuits de mélanges de protoxyde de fer et de ferrite de lithium (marquées d'une croix). Cette seconde méthode est, en fait, la méthode de préparation des solutions solides préconisée par R. Collongues. C'est ainsi que nous avons fait des mélanges de

$\text{Fe}_{0,946}\text{O}_1$ et LiFeO_2 caractérisés par des rapports $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$ différents. Après plusieurs homogénéisations et recuits à 700° successifs, les produits réactionnels sont analysés : ils manifestent à l'aimant un magnétisme si le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$ est inférieur à 7 et, dans ce cas, l'analyse aux rayons X révèle la présence, à côté de la phase type protoxyde, d'un produit de même structure que la magnétite. Ceci s'explique aisément si l'on considère le domaine des solutions solides défini par C. Gleitzer (*figure 13*). En effet, joignons le point représentatif de LiFeO_2 à celui de $\text{Fe}_{0,946}\text{O}_1$; nous nous apercevons que pour $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}} < 7$, nous entrons dans le domaine biphasé $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{LiFeO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{LiFe}_5\text{O}_8$. Par ailleurs, à un mélange $4\text{Fe}_{0,946}\text{O}_1$, 1LiFeO_2 , nous avons ajouté la quantité de fer métal nécessaire à réduire le fer ferrique contenu dans la wüstite. Après recuit à 700° , un examen radiocristallographique révèle la présence d'une seule phase type protoxyde à côté du fer métal en excès. Après l'élimination de ce fer, le dosage des oxydes indique un degré d'oxydation du fer tel que $\frac{\text{O}}{\text{Fe}} = 1,106$, résultat identique à celui obtenu par réduction de LiFe_5O_8 .

J. Bénard (63) a observé également la formation irréversible de magnétites substituées dans l'étude des solutions solides FeO-CoO ou FeO-MnO pour de fortes teneurs en CoO ou MnO . Il est probable que, dans ces cas également, la formation de ferrite soit plus imputable au caractère stoechiométrique de la wüstite dans les solutions solides qu'à sa décomposition.

Pour terminer, nous soulignerons le fait que le protoxyde de fer est stoechiométrique quand il contient en solution 40 % de $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ en mole.

c - Paramètres cristallins

Les paramètres cristallins ($\pm 0,003 \text{ \AA}$) ont été mesurés pour les solutions solides à leur limite inférieure d'oxydation et transcrits dans la *figure 14*.

$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ mole %	4	7,6	18	33,3	50	80	100 %
Paramètre $\text{\AA}$	4,300	4,300	4,288	4,254	4,224	4,182	4,15

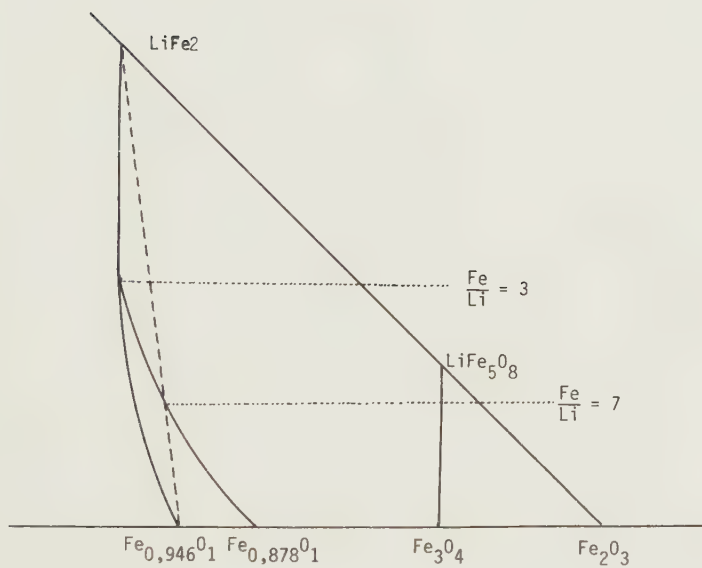


FIGURE 13

Domaine des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$
à 700°C. (C. Gleitzer)

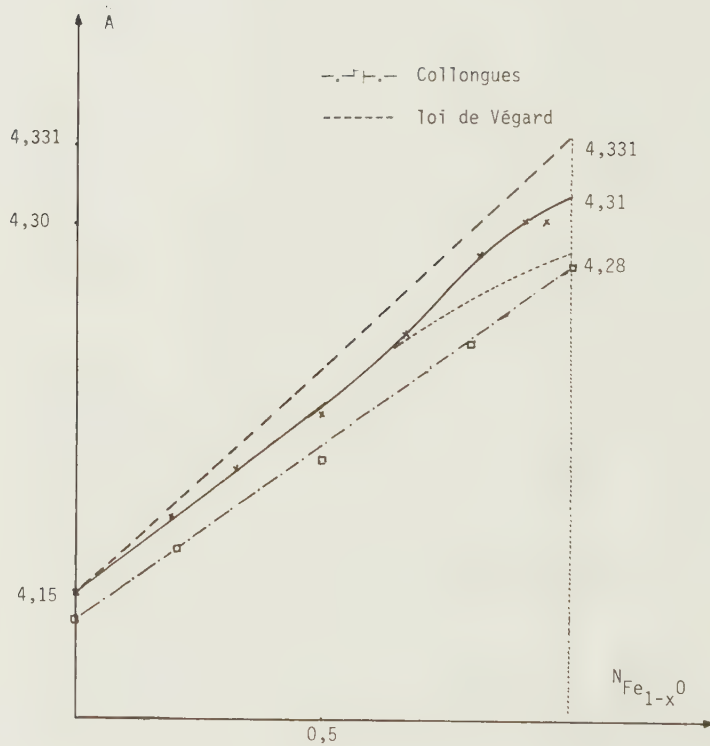


FIGURE 14

Paramètres cristallins des solutions
solides $Fe_{1-x}O - Li_{0,5}Fe_{0,5}O$

Ces solutions solides présentent donc un léger écart négatif à la loi de Végard. Notons que 4,331 Å, que nous avons pris comme valeur du paramètre de la wüstite stoechiométrique, résulte de l'extrapolation des mesures de P. Lacombe (32) pour les manganowüstites et correspond approximativement à la valeur obtenue par extrapolation des résultats de E.R. Jette et F. Foote (64) ou F. Marion (2) pour la wüstite pure. Nous n'avons pas retenu le paramètre 4,323 Å donné par T. Katsura et ses collaborateurs (65) pour un protoxyde stoechiométrique synthétisé sous pression, parce que les analyses effectuées ne nous semblent pas suffisantes pour affirmer qu'il s'agit rigoureusement de FeO. Des valeurs telles que 4,323 Å (66) et 4,326 Å (67) ont été également observées dans le premier stade de décomposition de la wüstite au cours duquel celle-ci tend vers la stoechiométrie, mais les auteurs précisent qu'il peut s'agir aussi bien de $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$ que de FeO. Quoiqu'il en soit, en admettant encore que le paramètre que nous avons retenu soit légèrement supérieur au paramètre réel, nos conclusions restent les mêmes en ce qui concerne les solutions solides. Pour terminer, nous soulignerons le rapprochement que nous avons observé entre la variation de l'activité et celle du paramètre cristallin. D'une manière tout à fait qualitative, il est possible d'envisager qu'une contraction de la maille entraîne des interactions plus fortes, d'où une activité plus faible ; mais il est certain que seule une étude thermodynamique permettrait de préciser si les deux grandeurs sont effectivement liées.

4 - RELATION ENTRE LA SOLUBILITE D'UN OXYDE DANS LA WUSTITE ET SON PARAMETRE

Nous venons d'étudier quelques solutions solides en toutes proportions du protoxyde de fer avec des oxydes de même structure que lui et de maille cristalline de dimension voisine ; en effet, les valeurs des paramètres cristallins, 4,15 Å pour LiFeO_2 , 4,443 Å pour MnO, 4,222 - 4,443 Å pour $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O}$, encadrent de près celles données pour la wüstite (4,286 - 4,310 Å). En revanche, il est reconnu une solubilité très limitée de l'oxyde de calcium dans la wüstite, et l'on attribue généralement celle-ci au paramètre cristallin élevé de CaO (4,80 Å). Pour préciser le bien-fondé de cette interprétation, il est indispensable de déterminer, à une température donnée, 850° ici, la solubilité dans le protoxyde de fer

à sa limite inférieure d'oxydation, d'oxydes dont les paramètres sont intermédiaires entre 4,443 Å et 4,80 Å, c'est-à-dire, des solutions solides $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$.

a - Les solutions solides $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$

L'existence de solutions solides en toutes proportions entre les oxydes de manganèse(II) et de calcium, est relatée par plusieurs auteurs, en même temps qu'est précisée la variation linéaire de leur paramètre cristallin avec la composition (43, 68, 69). Cependant, ces études ont été effectuées à des températures supérieures à 1000°C et nous avons dû vérifier que le résultat était identique à 850°C. Nous devons signaler que nous avons rencontré de grandes difficultés pour former ces solutions solides : en effet, le mélange de départ doit être très homogène et le temps de réaction est long pour l'obtention d'une phase bien nette. Les meilleures conditions sont les suivantes : mélange des formiates obtenus par évaporation à sec des solutions formiques des cations et réduction dans l'hydrogène, à 850°C, pendant au moins 8 jours. Nous avons ainsi pu vérifier la linéarité de la variation du paramètre. Cependant, étant donnée cette difficulté, nous avons préféré atteindre la solubilité des oxydes de calcium substitués au manganèse dans la wüstite par une voie indirecte : en étudiant la solubilité de l'oxyde de calcium dans les manganowüstites, on détermine une solution limite $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$ dont il est possible de répartir les éléments en FeO et $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$.

b - Solubilité de CaO dans les manganowüstites à 850°C

Les déterminations de la solubilité de l'oxyde de calcium dans la wüstite ont toutes été obtenues par mesure de variation de paramètre cristallin, mais sont loin d'être concordantes. Nous ne retiendrons que les valeurs données à 900° : 4,3 % par V. Cirilli (70) et 10 % par P. Perrot (71). Nous avons utilisé la même méthode pour les manganowüstites (*figure 15*) et reporté dans la *figure 16* la courbe indiquant leur limite de dissolution de l'oxyde de calcium. Notons que l'extrapolation de cette courbe indique une solubilité d'environ 5 % de CaO dans la wüstite pure. Par ailleurs, on sait qu'un excès d'oxyde de calcium provoque

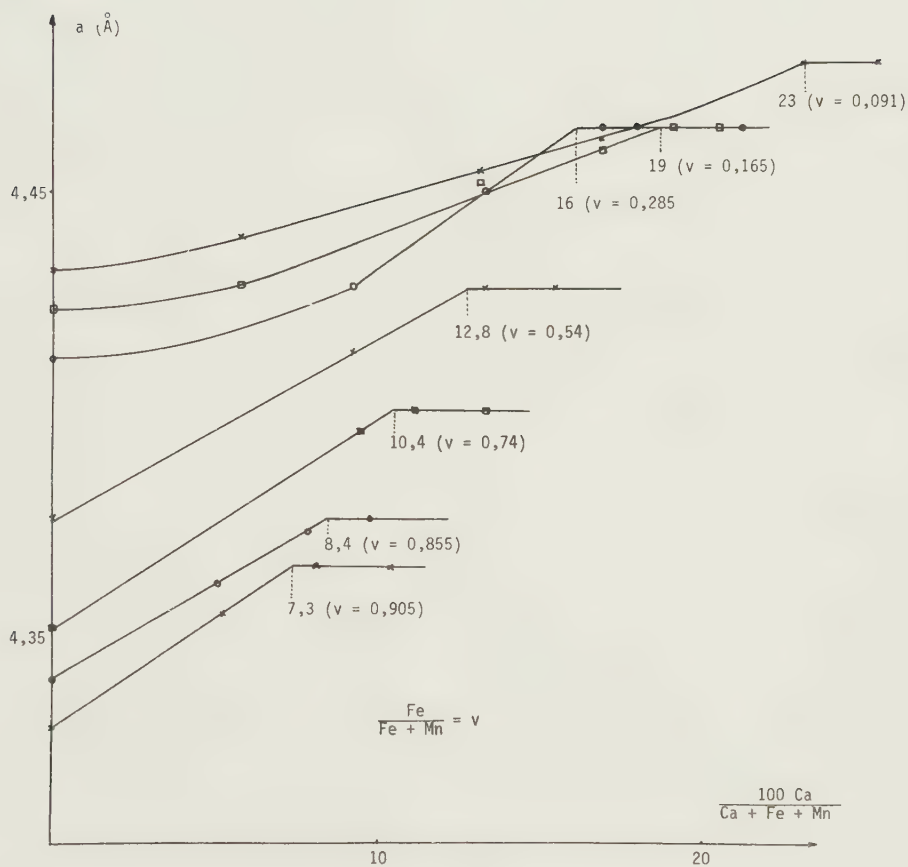


FIGURE 15

Variation des paramètres cristallins des manganowüstites avec la teneur en CaO.

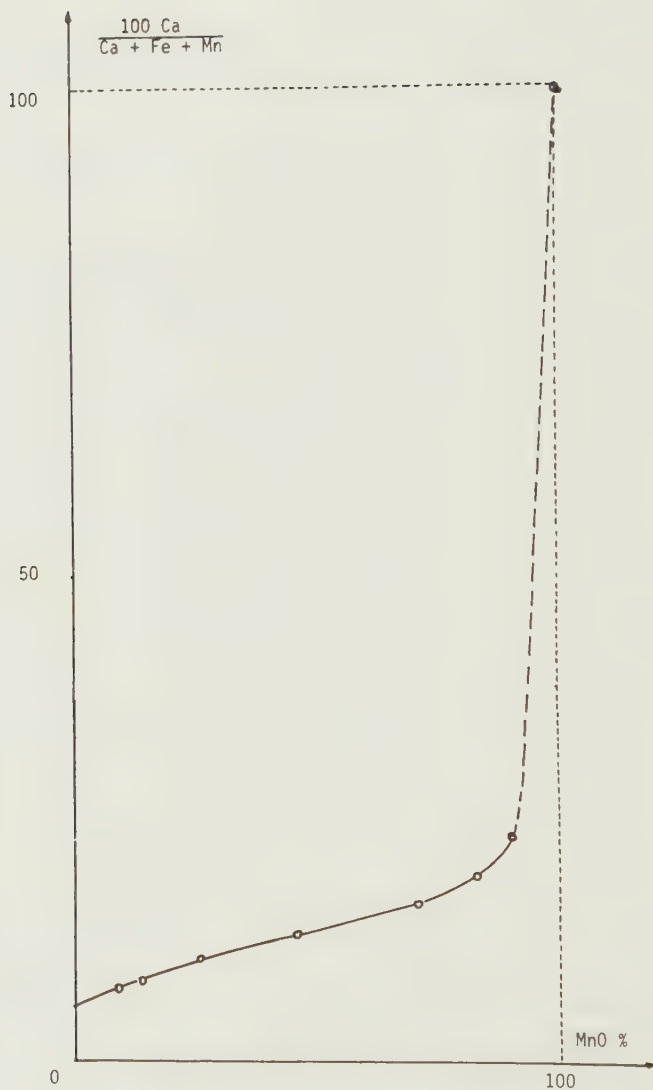


FIGURE 16

Solubilité de CaO dans les manganowüstites à 850°C.

une dismutation quantitative de l'oxyde ferreux saturé en oxyde de calcium en fer métal et ferrite dicalcique (3). P. Perrot (71) a observé la même réaction vis-à-vis des magnésioiwüstites à condition que celles-ci aient une pression d'oxygène d'équilibre supérieure à celle du ferrite dicalcique, sinon, il n'y a aucune action. Nous avons trouvé que la dismutation se produisait pour les manganowüstites contenant moins de 46 % de MnO, cette dernière ayant effectivement une pression d'oxygène qui correspond approximativement à celle de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}} = 76,5$). Pour celles qui sont plus riches en manganèse, on remarque simplement que l'oxyde de calcium dissout une partie des oxydes présents puisque son paramètre cristallin diminue (figure 17).

c - Solubilité de $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$ dans $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_1$ et conclusion

Connaissant la valeur des rapports $\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mn}} = u$ et $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mn}} = v$ et sachant que $\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Mn} = 1$, on en déduit la solubilité en mole % s de la solution solide $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$ définie par le rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mn}} = \frac{u}{1 - v(1 - u)}$ dans le protoxyde de fer

$$s = 100 [1 - v(1 - u)] \% \text{ mole}$$

Le paramètre cristallin de la solution solide $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$ considéré est défini par :

$$a(\text{\AA}) = 4,443 + 0,357 \frac{u}{1 - v(1 - u)}$$

$\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mn}}$	$a(\text{\AA})$	s (mole %)	$(a_{\text{MO}} - a_{\text{Fe}_{0,95}\text{O}})$
0,21	4,518	76,1	0,208
0,242	4,531	52,9	0,221
0,309	4,553	33,7	0,243
0,389	4,582	21,6	0,272
0,453	4,605	16,1	0,295
1	4,80	5(extrapolé)	0,49

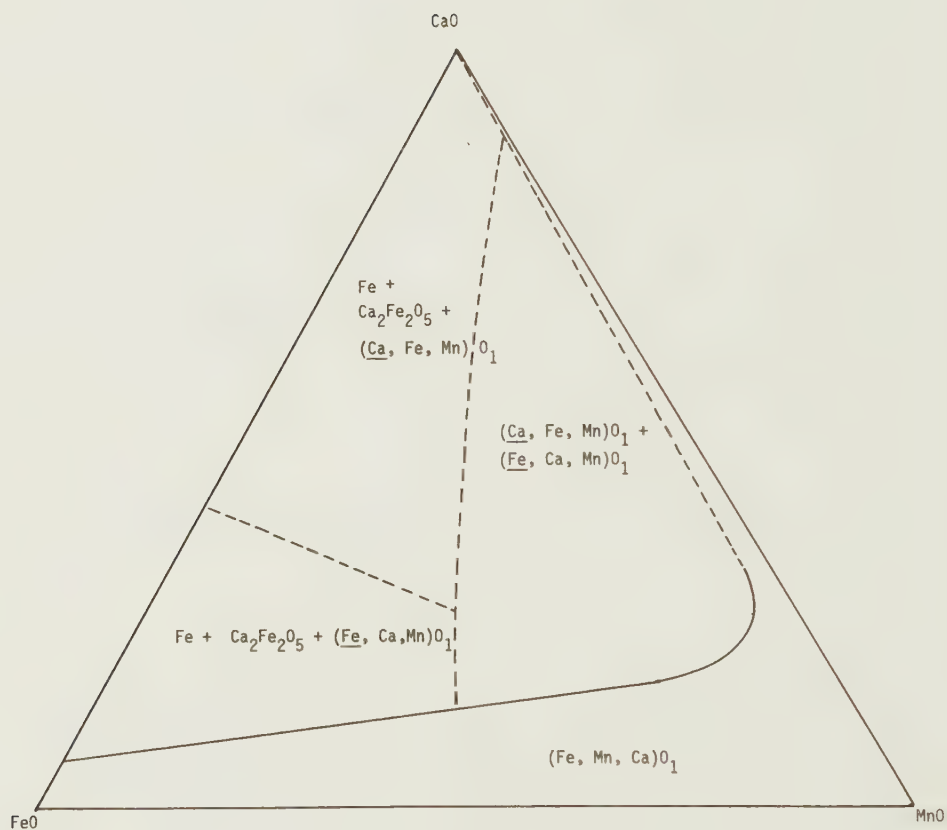


FIGURE 17

Domaine d'existence des solutions solides $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$
dans le diagramme FeO-MnO-CaO à 850°C

Transcrits dans la figure 18, ces résultats font apparaître que, pour qu'il y ait solution solide en toutes proportions à 850°C entre le protoxyde de fer et un autre oxyde de même structure que lui, il faut que leurs paramètres cristallins ne diffèrent pas de plus de 0,2 Å, c'est-à-dire, d'environ 5 %. De plus, la chute brusque de la solubilité prouve que le réseau ne supporte pas une déformation importante.

5 - CONCLUSION

A titre de conclusion de ce chapitre, nous rappellerons les résultats les plus importants pour la poursuite de notre étude aux températures inférieures à 580°C.

Tout d'abord, le protoxyde de fer tend vers la stoechiométrie quand il est en solution solide : il ne l'atteint jamais avec MnO à cause de la faible non stoechiométrie de l'oxyde de manganèse(II), tandis que 40 % de $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ suffisent pour que FeO ne soit plus lacunaire.

On souligne ensuite un ordre des lacunes quand elles sont en nombre suffisant, ordre qui se manifeste par une surstructure englobant 125 mailles de la structure fondamentale. Nous avons également mis en évidence le fait que les lacunes sont d'autant plus associées qu'elles sont moins nombreuses, ce qui implique une hétérogénéité locale, donc des microdomaines plus proches de la magnétite que du protoxyde.

Enfin, nous venons de voir que l'arête de la maille cristalline de la wüstite ne se prête pas à une elongation de plus de 5 %.



FIGURE 18

Variation de la solubilité des oxydes dans la wüstite avec leur paramètre cristallin à 850°C.

CHAPITRE III

CONDITIONS D'INSTABILITE DU PROTOXYDE DE FER DANS LES SOLUTIONS SOLIDES

Depuis qu'elle fut établie par G. Chaudron (72), la réaction de décomposition du protoxyde de fer aux températures inférieures à 580°C,



a fait l'objet de nombreuses études. Cette réaction est fonction des facteurs suivants :

- la température (46, 73 à 78)
- l'écart à la stoechiométrie (46, 76, 78)
- l'état de cristallisation (46, 76)
- la présence d'impuretés (35, 46, 79 à 82)

La vitesse de décomposition de la wüstite passe par un maximum vers 480°C, et, au voisinage de cette température, la réaction est quantitative, c'est-à-dire, que le fer et la magnétite précipitent simultanément ; aux températures inférieures à 480°C, tous les auteurs observent une précipitation préférentielle de la magnétite, mais, aux températures supérieures, des résultats différents sont avancés : certains auteurs pensent que la réaction est quantitative (74, 78) tandis que d'autres notent que le fer précipite avant la magnétite pour les protoxydes les plus riches en fer (75, 76) ; ces oxydes sont les moins facilement

décomposables et le sont d'autant moins qu'ils sont mieux cristallisés, soit à la suite de recuits, soit à la suite de cycles de chauffage et de refroidissement successifs ; par ailleurs, le manganèse et le magnésium amènent un abaissement de la température du point triple du protoxyde et le stabilisent considérablement. Nous avons tenté de préciser le mécanisme de décomposition de la wüstite dans les solutions solides en déterminant leur domaine de stabilité, la température correspondant au maximum de vitesse et en étudiant quelques cinétiques. Nous indiquerons, à titre comparatif, les résultats de l'étude des magnésio-wüstites effectuée au laboratoire par A. Berthet (35).

1 - DIAGRAMME DE STABILITE

La solution solide à étudier, introduite à l'intérieur d'un petit cylindre d'argent, est placée dans un tube de pyrex dans lequel on fait un vide inférieur à 10^{-4} mm de mercure avant de le sceller. Ce tube est chauffé à la température choisie pendant des temps déterminés, puis trempé. Les produits réactionnels sont soumis à l'action d'un aimant et, s'ils sont magnétiques, au test au thiocyanate d'ammonium. On conclut à la stabilité de la solution solide si elle reste non magnétique (à 0,1 % près).

Les diagrammes que nous avons établis montrent que la wüstite est stable à toute température quand elle forme une solution solide, soit avec 40 % de $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ (figure 19), soit avec 66 % de MgO (figure 20). Il n'en est pas de même des manganowüstites pour lesquelles le domaine d'instabilité est très étendu (figure 21) ; il comprend deux zones bien distinctes :

- l'une où le protoxyde se décompose en fer et magnétite
- l'autre où n'apparaît qu'une faible quantité de magnétite (invisible aux rayons X mais décelable par mesure magnétique.)

Notons que cette deuxième zone existe aussi dans le domaine d'instabilité des autres solutions solides, mais elle est beaucoup plus restreinte et n'a pas fait l'objet de délimitation précise. De ces diagrammes, il ressort que, avec le ferrite

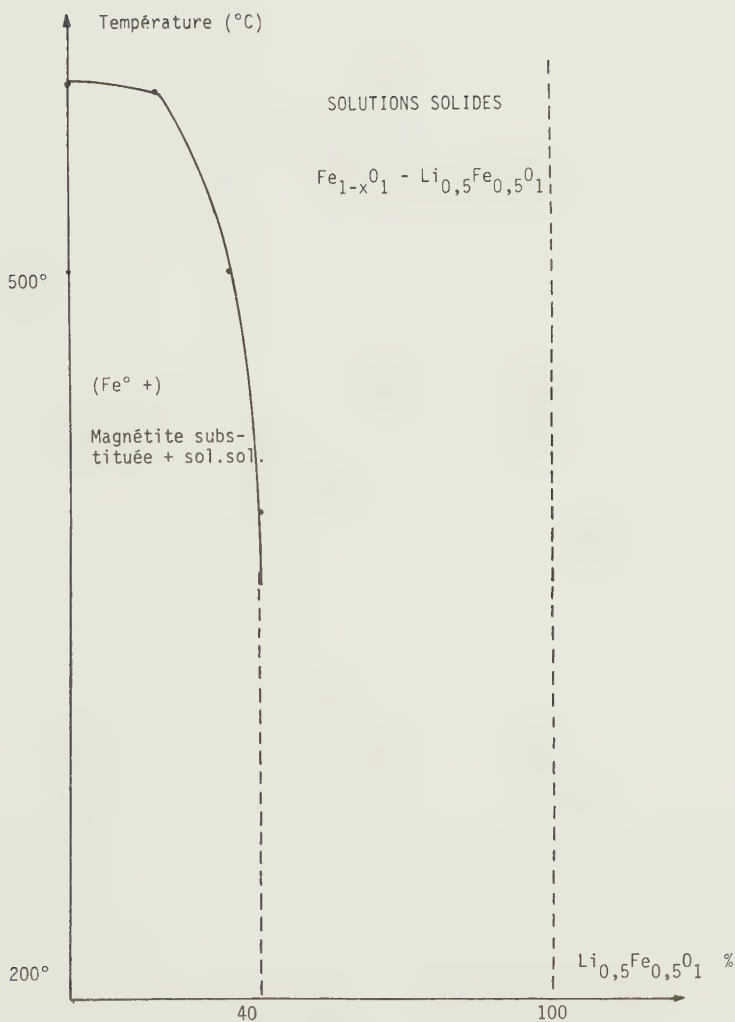


FIGURE 19

Domaine de stabilité des solutions solides
 $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$

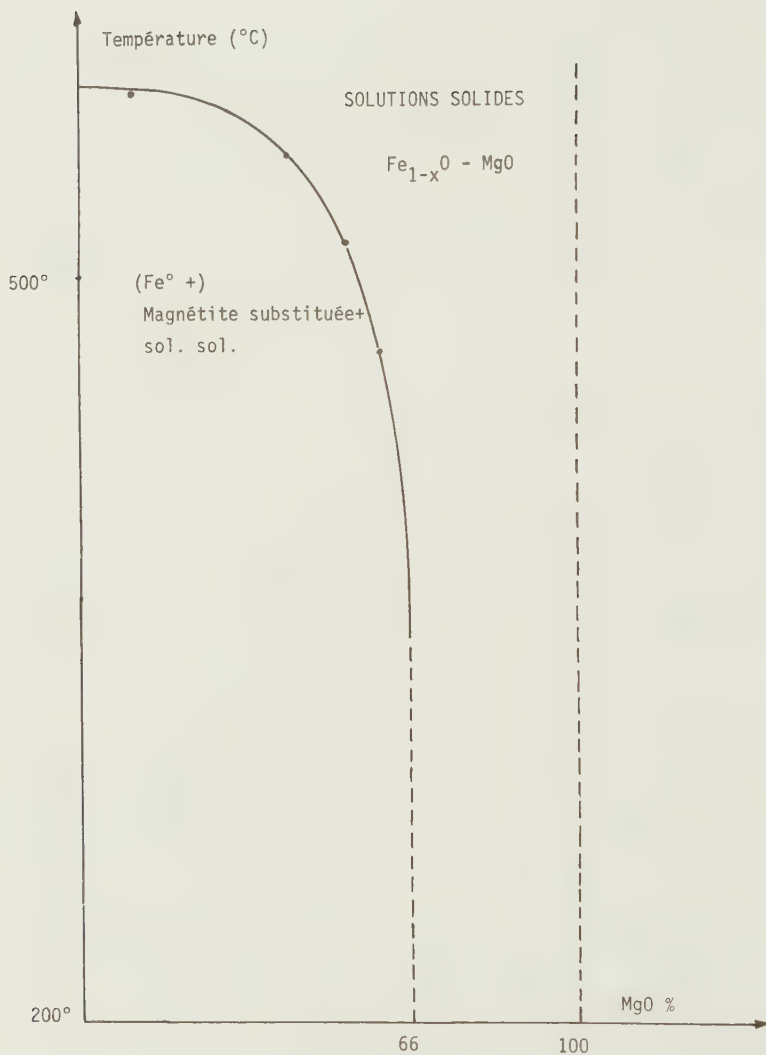


FIGURE 20

Domaine de stabilité des magnésio-wüstites
(A. Berthet)

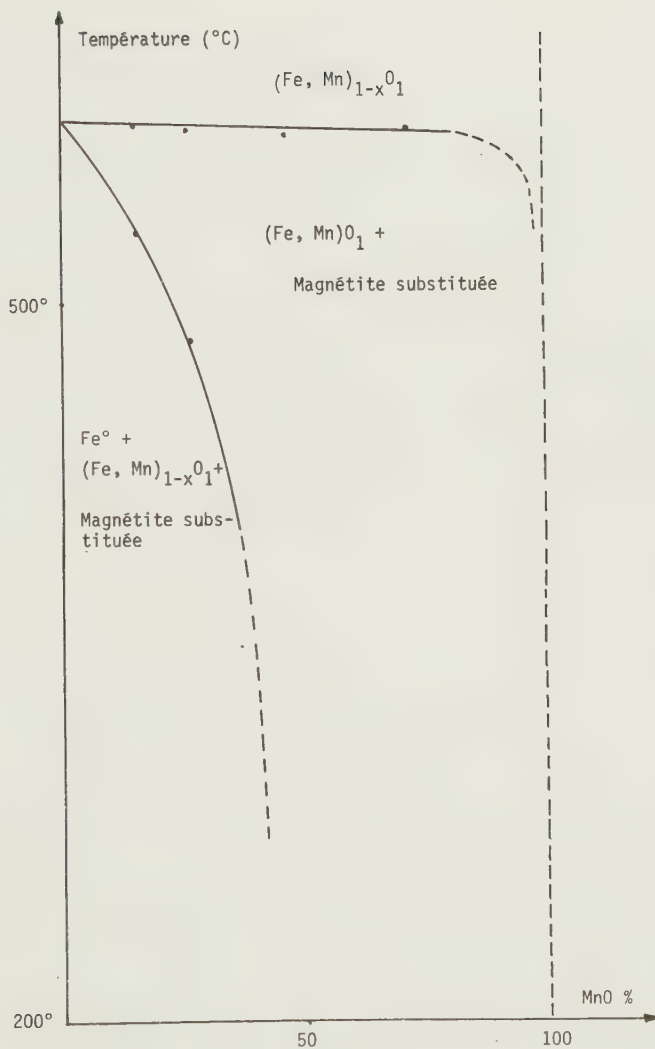


FIGURE 21

Domaine de stabilité des manganowüstites

de lithium comme avec l'oxyde de magnésium, la composition qui correspond à la stabilisation totale du protoxyde de fer coïncide avec celle où celui-ci devient stoechiométrique. D'autre part, avec l'oxyde de manganèse (II), il n'est pas possible d'atteindre une composition stoechiométrique des manganowüstites et les solutions solides sont toujours instables. Ainsi, dans les trois cas étudiés, l'instabilité correspond à la non stoechiométrie du protoxyde de fer. Cette observation permet d'interpréter la zone d'instabilité où n'apparaît que la magnétite : en effet, si le fer ferrique précipite préférentiellement sous forme de magnétite, la solution solide restante tend vers la stoechiométrie et se stabilise. Dans l'autre zone du diagramme au contraire, la solution solide restante n'atteint pas la composition stable d'une façon suffisamment rapide pour éviter la dismutation en fer et magnétite. Ceci nous amène à la seconde conclusion qui découle de ces diagrammes : d'une façon beaucoup plus marquée que le protoxyde de fer pur, la décomposition comporte deux réactions principales dont les vitesses sont variables avec la température :

① - Précipitation d'une magnétite

② - Dismutation en fer et magnétite, cette réaction n'ayant lieu que si la solution solide restante n'atteint pas la stabilité assez rapidement par la réaction a .

La vitesse de la réaction ① est certainement liée à l'association plus ou moins forte des lacunes et du fer trivalent, donc plus grande dans les solutions solides que dans la wüstite pure. Les manganowüstites, pour lesquelles cette réaction se produit dans un domaine suffisamment vaste, pourraient permettre son étude. Cependant, la teneur en manganèse de la magnétite substituée qui précipite au cours de la réaction est imprécise parce que la température de Curie de cette magnétite s'étale sur quelques degrés. Par ailleurs, étant données les divergences relevées dans la littérature (63, 83), une étude préalable des propriétés magnétiques des magnétites substituées au manganèse serait nécessaire. En revanche, la vitesse de la réaction ② peut être suivie en déterminant par dosage chimique la quantité de fer métal apparue au cours de la dismutation. Il faut remarquer que, pour le

protoxyde de fer pur, la vitesse de cette réaction est dépendante des traitements thermiques subis par ce protoxyde. On montre qu'il en est de même pour les solutions solides : les effets de la trempe initiale qui suit la préparation peuvent être complètement dissipés si on procède à des recuits suffisamment longs avant la décomposition ; des recuits très longs ont pour conséquence une stabilisation importante du protoxyde (le taux de décomposition d'une manganowüstite à 3 % d'oxyde de manganèse(II) qui est de l'ordre de 60 % par 24 heures après 6 heures de recuit est ramené à 10 % après un recuit de 8 jours (*figure 22*). Ces deux remarques justifient, d'une part, l'usage de la trempe étagée préconisée par plusieurs auteurs (42, 64) et, d'autre part, l'utilisation de recuits de durée limitée (3 - 6 heures généralement) pour que la réaction de dismutation puisse se faire à une vitesse appréciable. Compte tenu de ces remarques, nous avons réalisé des décompositions pendant des temps constants à des températures variables (température du maximum de vitesse) et des décompositions pendant des temps variables à des températures fixes (cinétiques).

2 - TEMPERATURE DU MAXIMUM DE VITESSE

Le tableau suivant indique, rapportés au Fe^{2+} initial, les pourcentages de fer métal précipité au cours de décompositions de solutions solides $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_1$ pendant 24 heures.

$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_1$ (mole %)	330°	380°	400°	430°	450°	480°	530°
0	10,8	17,6	-	20,4	-	21,5	20,7
4	7,2	16,6	-	18,6	19,2	17,75	11,4
7,6	7,5	15,4	-	17,35	17	15,6	3,4
11,7	7,8	13,9	14,7	15,8	-	12	1,6
18	6,25	12,2	14,2	11,5	-	4,8	0
25	2,05	8,25	7,8	5,3	-		0

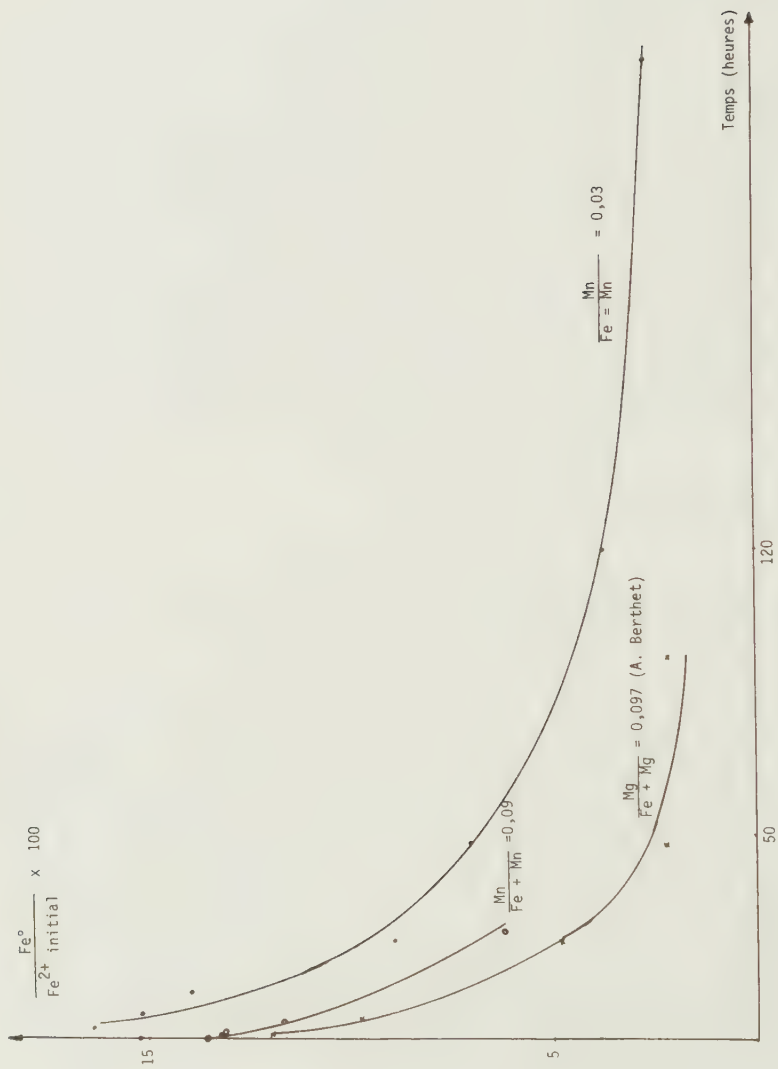


FIGURE 22

Influence du temps de recuit sur la décomposition des solutions solides

Transcrits dans *la figure 23*, ces résultats permettent de suivre avec une bonne approximation la variation de la température à laquelle le protoxyde se dismute le plus vite en fer et magnétite. En même temps, on peut se rendre compte que, plus la teneur en ferrite de lithium augmente, plus la vitesse de la réaction est faible ; et il est possible, grossièrement, de délimiter dans le domaine d'instabilité de ces solutions solides, la ligne séparant les deux zones précisées dans le premier paragraphe. Dans *la figure 24*, on remarquera que cette ligne, voisine de celle trouvée pour les manganowüstites, a une allure prouvant que la limite des deux zones est bien en relation avec la vitesse de la réaction b d'une part, et avec la température à laquelle cette vitesse est maximale d'autre part. A. Berthet a également observé que la température de la vitesse optimale de dismutation du protoxyde de fer baisse rapidement quand celui-ci dissout de l'oxyde de magnésium.

3 - CINETIQUES DE DECOMPOSITION

Etant donnée la précipitation préférentielle de la magnétite, l'étude quantitative de la réaction de décomposition implique la détermination des quantités de fer métal et de magnétite substituée et, pour cela, la connaissance des points de Curie de ces magnétites et de leurs moments à saturation est indispensable pour résoudre ce problème. La méthode d'étude est la suivante : le fer métal est dosé chimiquement ; les oxydes, après élimination de ce dernier, sont soumis à l'analyse thermomagnétique ; de la température de Curie mesurée, on peut déduire, d'un étalonnage préalable, la teneur en élément substitué au fer dans la magnétite ; d'une autre étude préliminaire, on déduit le moment à saturation de ce spinelle pur ; la mesure du moment à saturation des oxydes récupérés après le dosage chimique du fer métal permet de trouver la quantité de spinelle issu de la décomposition. En effet, soient :

a - la quantité de fer métal rapportée au fer bivalent initial

b - la quantité de fer bivalent initial rapportée à 1 gramme de solution solide

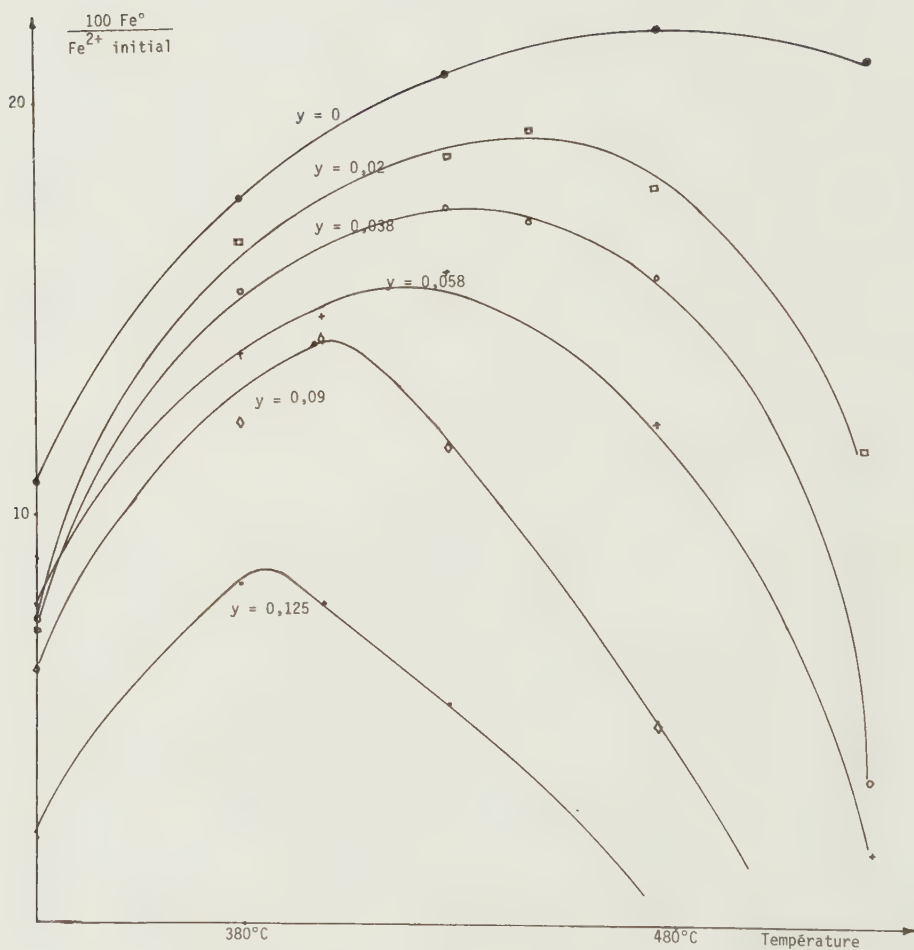


FIGURE 23

Evolution avec la température de la vitesse
de dismutation de la wüstite dans les solu-
tions solides $\text{Li Fe}_y^{0} \text{1-x-y}$

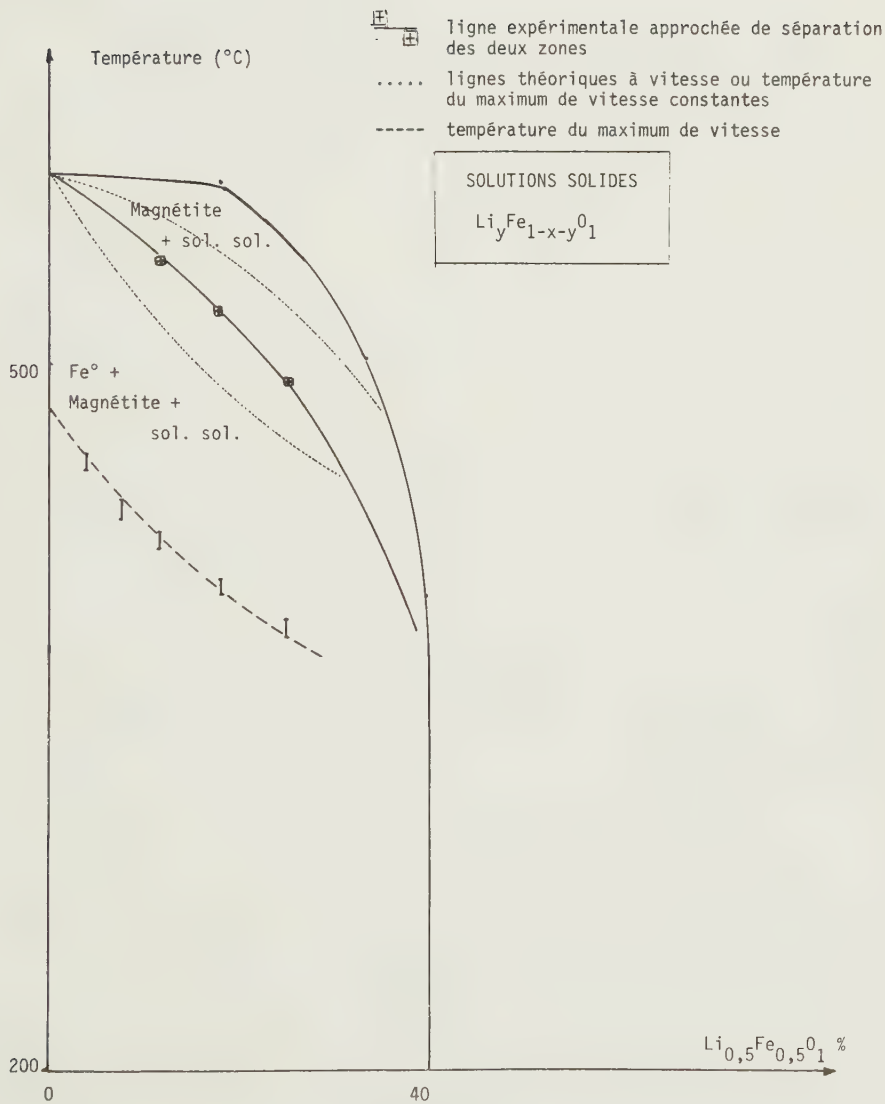


FIGURE 24

Influence de la vitesse de réaction sur la décomposition

σ - le moment à saturation d'un gramme d'oxyde après élimination du fer

σ_s le moment à saturation d'un gramme de spinelle pur ;

pour un gramme de solution solide initiale, la quantité de magnétite substituée formée, en gramme, sera alors égale à :

$$m = \frac{\sigma(1 - ab)}{\sigma_s}$$

Par ailleurs, on suit la variation du paramètre cristallin de la solution solide en cours de réaction. Il faut préciser que ce travail n'est possible que si, au cours de l'attaque du fer métal, les oxydes ne sont pas altérés : ceci sera d'autant plus vrai que la solution solide initiale contient moins de manganèse ou de magnésium.

Nous avons ainsi effectué la décomposition d'une manganowüstite de formule $\text{Fe}^{2+}_{0,790}\text{Fe}^{3+}_{0,110}\text{Mn}^{2+}_{0,048}\text{O}_1$ et de paramètre cristallin 4,308 Å à deux températures : 372° et 495°C, celles-ci étant choisies de façon à encadrer la température où la vitesse de dismutation est maximale. Dans la figure 25, on montre la relation qui existe entre le retard à la précipitation du fer métal et le paramètre de la solution solide.

372°C	Temps de décomposition	10 mn.	1h.10	2h.20	6h.	24 h.
	$\frac{100 \text{ Fe}^\circ}{\text{Fe}^{2+} \text{ initial}}$	0	2,21	2,76	4,73	9,15
	Paramètre	4,314 ₀	4,326 ₇	4,322 ₇	4,320 ₆	4,324 ₄

495°C	Temps de décomposition	10 mn.	1h.10	2h.20	6h.	24h.
	$\frac{100 \text{ Fe}^\circ}{\text{Fe}^{2+} \text{ initial}}$	0	5,72	10	13	16,65
	Paramètre	-	4,322 ₃	4,318 ₄	4,321 ₇	4,328 ₉

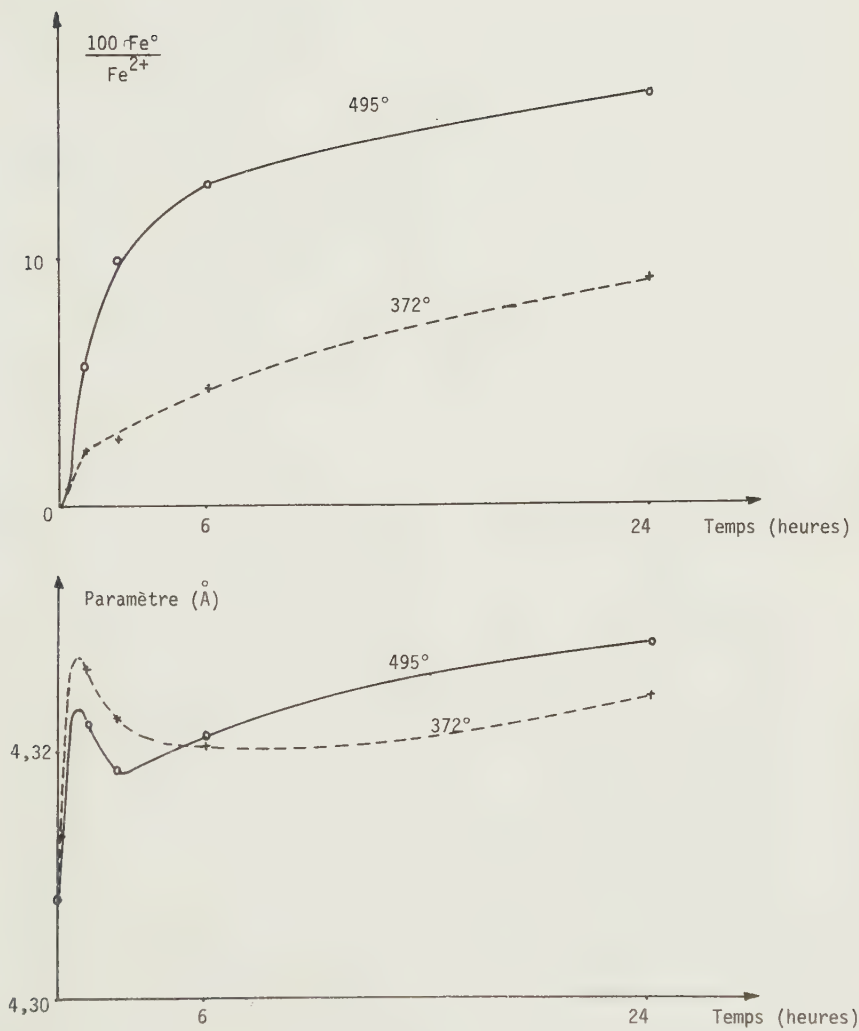


FIGURE 25

Variation du paramètre cristallin en relation avec le retard à la précipitation du fer.

Il apparaît que, à 372°, celle-ci atteint très rapidement une composition voisine de l'oxyde stoechiométrique, comme l'indique son paramètre "anormalment" élevé. Ce phénomène, bien que atténué, se produit également à 495° et confirme ainsi que la magnétite précipite toujours la première.

La température de Curie mesurée sur les oxydes est égale à 540°C quels que soient le stade et la température de décomposition. D'après les travaux de I. Yun (83), qui nous ont semblé les plus cohérents, sur les propriétés magnétiques des magnétites substituées au manganèse, le spinelle qui précipite a pour formule $\text{Fe}_2^{3+}(\text{Fe}_{0,8}^{2+}\text{Mn}_{0,2}^{2+})\text{O}_4$; son moment à saturation est égal à 90 u.e.m. par gramme. En déterminant les valeurs de σ pour un gramme de ces oxydes débarrassés de métal, nous avons toutes les données pour calculer les quantités de spinelle précipitant au cours de la réaction (figure 26)

372°C	Temps de décomposition	10 mn.	1h. 10	2h. 20	6h.	24h.
	$\frac{\text{Fe}^0}{\text{Fe}^{2+} \text{ initial}} = a$	0	0,022	0,0276	0,0473	0,0915
	Masse de fer pour 1 gramme de sol. sol. = ab = 0,637 a	0	0,014	0,018	0,031	0,058
	Moment à saturation d'1 gramme d'oxyde = σ	6,66	13,95	17,05	22,75	35,3
	Masse de magnétite pour 1 gramme de sol. sol. = m	0,074	0,153	0,186	0,245	0,37
	Nb. de millimole de magnétite pour 1 gramme de sol. sol.	0,32	0,662	0,805	1,06	1,6
	Nb. de millimole de fer pour 1 gramme de sol. sol.	0	0,251	0,323	0,555	1,04
	Nb. de millimole de fer correspondant à la réaction quantitative	0,25	0,516	0,627	0,826	1,25

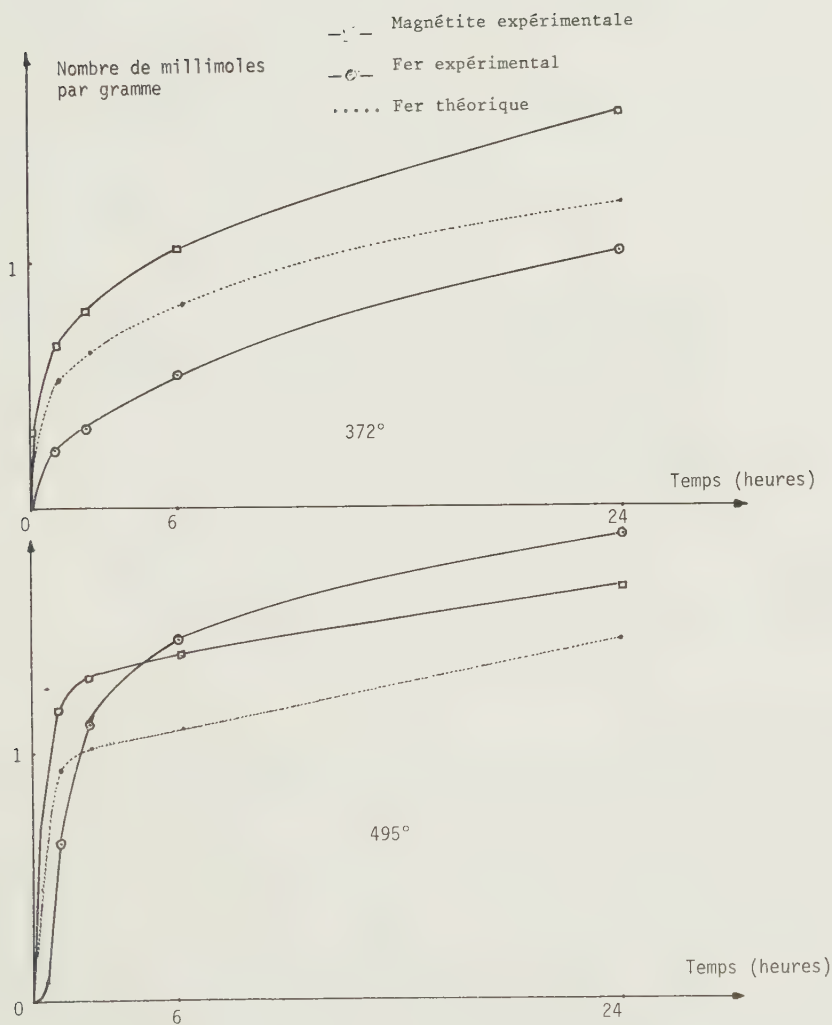


FIGURE 26

Décomposition de $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.048}\text{O}_1$

495°C	Temps de décomposition	10 mn.	1h.10	2h.20	6h.	24h.
	a	0	0,0572	0,100	0,130	0,1665
	ab = 0,637 a	0	0,0364	0,0637	0,0829	0,106
	σ	-	25,8	29,2	32,1	43,5
	m	-	0,276	0,304	0,327	0,432
	Nb. de millimole de magnétite par gramme	-	1,192	1,315	1,415	1,873
	Nombre de millimole de fer par gramme	-	0,652	1,14	1,48	1,9
	Nb. de millimole de fer théorique équivalent à la magnétite	-	0,93	1,025	1,105	1,462

En dernière ligne de ces tableaux, nous avons calculé la quantité de fer correspondant à la quantité expérimentale de magnétite si la réaction



était quantitative.

A 372°C, la quantité de fer précipité est toujours inférieure à la quantité théorique, de sorte que l'on peut envisager les deux étapes :

- formation d'une solution solide proche de la stoechiométrie
- dismutation directe en fer et magnétite de cette solution solide

A 495°C, la quantité de fer précipité devient très rapidement supérieure à la quantité théorique. Si on observe toujours la formation d'une solution solide transitoire s'enrichissant en fer ferreux, il faut admettre

que celle-ci redevient très lacunaire, même plus lacunaire qu'initialement dès deux heures de réaction. On observerait là une réaction avec précipitation préférentielle de fer métal.

Nous avons donné les résultats de ces deux cinétiques à titre d'exemples ; en effet, compte tenu du nombre de manipulations et de la précision des mesures, la composition de la magnétite et sa teneur dans les oxydes ne peuvent être déterminées qu'avec une précision médiocre.

4 - DISCUSSION DES RESULTATS

A la suite de cette étude à basse température, trois faits essentiels retiennent notre attention :

- a - la stabilité de la wüstite est accrue dans les solutions solides ; elle est même absolue quand la wüstite est stoechiométrique.
- b - la décomposition s'opère en deux étapes quelle que soit la température : la première est la précipitation de magnétite, la seconde est la dismutation proprement dite en fer et magnétite.
- c - la vitesse de la dismutation présente toujours un maximum à une température nettement inférieure à celle du point triple.

Nous avons vu que le domaine des pressions d'oxygène compatibles avec l'existence des solutions solides est plus étendu que celui du protoxyde de fer ; il apparaît donc normal que la température du point triple soit abaissée, ce qui explique la plus grande stabilité des solutions solides étudiées. Cependant, cette propriété ne permet pas d'interpréter la non dismutation de la wüstite

stoechiométrique dans ces solutions solides.

La première étape de la décomposition peut découler directement de la structure du protoxyde : en effet, nous avons montré que les lacunes et le fer étaient associés, créant des microhétérogénéités qui préparent

la précipitation de magnétite. Ceci est d'autant plus vraisemblable que, même dans la wüstite pure la plus riche en fer, la présence de fer tétraédrique a été établie avec certitude (36, 37, 84). De ce fait, la solution solide restante peut atteindre la stoechiométrie ; son réseau est alors plus régulier, ce qui peut justifier sa stabilité. Pourtant, dans une étude récente sur la wüstite pure, L. Broussard (66) observe la dismutation du protoxyde, stoechiométrique selon l'auteur, qui se forme au cours de l'"étape de réarrangement". Ainsi, le facteur structural est suffisant pour expliquer la zone où seule la magnétite précipite, mais il est en défaut pour décrire la dismutation.

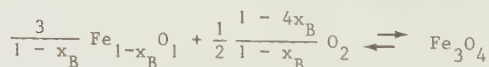
En revanche, nous pensons interpréter tous les phénomènes observés en comparant les pressions d'oxygène du protoxyde à sa limite avec le fer et la magnétite ; nous étendons à la wüstite pure le raisonnement qui a permis à P. Perrot (71) d'élucider la dismutation de la wüstite en présence d'oxydes basiques. La réaction d'équilibre de la wüstite avec le fer métal s'écrit :



l'enthalpie libre est égale à :

$$G_A^\circ = -\frac{1}{2} RT \text{ Log } (p_{\text{O}_2})_A$$

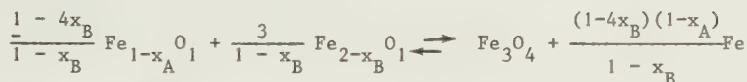
La réaction d'équilibre de la wüstite avec la magnétite s'écrit :



son enthalpie libre est égale à :

$$\Delta G_B^\circ = + \frac{1}{2} \frac{1 - 4x_B}{1 - x_B} RT \log(p_{O_2})_B$$

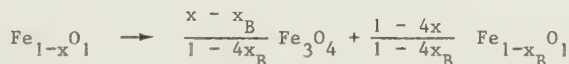
La somme de ces deux réactions, avec les coefficients convenables, équivaut à la réaction "classique" de la dismutation :



L'enthalpie libre de la réaction est alors égale à :

$$\Delta G^\circ = - \frac{1}{2} \left(\frac{1 - 4x_B}{1 - x_B} \right) RT \log \frac{(p_{O_2})_A}{(p_{O_2})_B}$$

Le domaine du protoxyde de fer ne peut exister que si $\Delta G^\circ > 0$, soit $(p_{O_2})_A < (p_{O_2})_B$ ou encore $x_A < x_B$; inversement, la réaction de dismutation ne peut avoir lieu que si $\Delta G^\circ < 0$, donc si $(p_{O_2})_B < (p_{O_2})_A$, soit par extension $x_B < x_A$. Ainsi, $Fe_{1-x_B}O_1$ se dismute si x_B atteint une valeur inférieure à x_A au cours de la première réaction :



Autrement dit, la dismutation n'est possible que s'il apparaît initialement un protoxyde plus stoechiométrique que celui qui est stable normalement à la limite avec le fer.

En outre, x_B diminue avec la température, comme le traduit la variation du paramètre cristallin du protoxyde métastable indiquée par A. Hoffmann (75) (de 4,299 Å à 550°C à 4,326 Å à 400°C et en dessous). Il s'en suit une valeur de ΔG° d'autant plus négative, il n'est ainsi pas étonnant d'observer que la vitesse de dismutation augmente initialement quand on baisse la température. Somme toute, on peut par analogie faire les mêmes observations pour un diagramme pression-d'oxygène-température d'oxydes que pour un diagramme potentiel-pH des systèmes oxydo-réducteurs.

Dans le cas des solutions solides, l'enthalpie libre de la réaction de dismutation doit être corrigée du fait des activités du protoxyde dans ces solutions et de Fe_3O_4 dans la magnétite substituée. Elle est alors égale à :

$$\Delta G^\circ = - \frac{1}{2} \frac{1-4x_B}{1-x_B} RT \log \frac{(p_{O_2})_A}{(p_{O_2})_B} + RT \log \frac{\left(a_{\text{Fe}_{1-x_B}\text{O}}^{\text{O}} \right)_s^3}{\left(a_{\text{Fe}_{1-x_A}\text{O}}^{\text{O}} \right)_s^{1-4x_B} \left(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{O}} \right)_s}$$

En supposant le terme correctif négligeable, le comportement de Fe_{1-x}O en solution solide à basse température peut être envisagé de trois façons suivant les valeurs de x :

a) $x = 0$

il ne peut y avoir précipitation initiale de magnétite, il n'y a pas de protoxyde plus stoechiométrique, d'où la stabilité totale de ce protoxyde de fer.

b) $x \neq 0$ et $x_A < x_B$

il y a précipitation initiale de magnétite substituée ; donc x diminue pour atteindre une valeur x_B ; en même temps, le titre de la solution solide $\text{N}_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$ diminue ; si x_A , l'écart minimum stable à la stoechiométrie de la nouvelle solution solide, est inférieur à x_B , la dismutation en fer et magnétite n'aura pas lieu.

c) $x \neq 0$ et $x_A > x_B$

le premier stade est le même que précédemment ; cependant, la magnétite qui précipite a une pression d'oxygène inférieure à celle du nouveau protoxyde formé ($p_{O_2}^B < p_{O_2}^A$) ; ceci entraîne la dismutation en fer et magnétite.

5 - CONCLUSIONS

L'étape initiale de la décomposition (rejet de magnétite) joue donc un rôle primordial dans la dismutation de la wüstite, en ce sens qu'elle entraîne la formation d'un protoxyde proche de la stoechiométrie dont la pression d'oxygène est inférieure à celle du protoxyde initial. La précipitation de magnétite est essentiellement la conséquence de sa pression d'oxygène d'équilibre, propriété liée à la disposition structurale qui peut être considérée comme le facteur qui favorise la réaction. Quant à l'ordre magnétique, il ne peut être retenu, car la correspondance température de Curie de la magnétite-température du point triple, n'est plus respectée dans les solutions solides.

REMARQUE

Au cours de cette étude, nous n'avons jamais cherché à observer le stade de pré-précipitation étudié en détail par T. Herai et J. Manenc (44, 78). Rappelons que ces auteurs ont montré que ce stade correspond à une lacune de miscibilité dans le diagramme fer-oxygène, c'est-à-dire, à la formation d'une wüstite riche en oxygène dans une matrice de wüstite plus riche en fer. Nous indiquerons toutefois que, comme A. Hoffmann (75), nous avons pu observer le dédoublement des raies de la wüstite sur des clichés Seeman-Bohlin au cours de décompositions à 270°C.

CHAPITRE IV

PROPRIETES MAGNETIQUES DU PROTOXYDE DE FER ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES.

I - GENERALITES

La variation de l'écart à la stoechiométrie avec la pression d'oxygène a montré qu'il existe des groupements complexes de lacunes et de fer trivalent dans le protoxyde de fer et ses solutions solides. Ces groupements sont différents suivant l'écart à la stoechiométrie et la dilution par l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de manganèse (II). En outre, la spectrométrie infra-rouge met en évidence la présence de fer trivalent tétraédrique (84). Ces particularités de la structure, créant une déformation locale, doivent affecter les moments magnétiques des ions dans ces composés, ainsi que leurs interactions.

Le protoxyde de fer est antiferromagnétique (85) ; nous désignerons par T_N la température de Neel ; au-dessus de cette température, la wüstite est paramagnétique avec une susceptibilité χ qui suit une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

C étant la constante de Curie et θ le point de Curie paramagnétique, grandeur proportionnelle au champ magnétique auquel est assimilée l'interaction de porteurs de

moments sur un ion magnétogène donné.

La détermination de la courbe : susceptibilité par atome-gramme d'ion magnétogène-température, présente donc un double intérêt :

- la valeur du moment magnétique ($\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{8C}$) renseigne sur la force du champ cristallin créé par les oxygène ;
- la température de Néel et le point de Curie donnent des indications sur les interactions entre les ions magnétogènes.

2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La susceptibilité est déduite de la mesure de la force $\underline{F}$ qui agit sur une masse $\underline{m}$ d'un échantillon donné placé dans un gradient de champ

$$F = m \chi H \frac{\delta H}{\delta x}$$

La mesure de la force se fait à l'aide d'une balance de compensation Uguine-Eyraud. Le champ maximum, créé par un électroaimant Brüker, est de 8300 oersteds pour un entrefer de 32 mm. Le gradient de champ est déduit d'étalonnages effectués avec des substances telles que $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Les mesures en fonction de la température doivent être faites en tenant compte de deux facteurs: poussée d'Archimède et échanges thermiques. Dans ce but, une pression d'une demie atmosphère d'hydrogène est maintenue dans l'appareil pendant la mesure, et on limite au maximum l'évolution de la température dans le temps (150°C à 1'heure dans la gamme de température - 180°C ↔ + 120°C).

3 - ETUDE MAGNETIQUE DE LA WUSTITE : VARIATION AVEC L'ECART A LA STOECHIMETRIE

a - Etudes antérieures

Les données relatives aux grandeurs magnétiques caractéristiques de la wüstite sont nombreuses dans la littérature ; cependant, celles-ci sont souvent

fragmentaires, en ce sens qu'elles relatent des mesures faites sur une seule wüstite de composition connue ou non. De ce fait, nous n'avons considéré que les travaux effectués en fonction de l'écart à la stoechiométrie : mesures de susceptibilités (86, 87), déterminations de températures de Néel (37, 88) ou de points de Curie (37, 87). Les résultats sont rarement concordants, exception faite pour la variation de T_N . Ainsi, avant d'aborder l'étude magnétique des solutions solides, celle de la wüstite pure s'impose.

b - Résultats de nos mesures

Les résultats assez différents enregistrés jusqu'à présent, peuvent s'expliquer par la difficulté de préparer des protoxydes exempts de magnétite. De fait, nous nous sommes aperçu que les wüstites analysées directement après leur préparation (réduction de Fe_2O_3 à $900^\circ C$ dans des atmosphères H_2-H_2O convenables suivie d'une trempe) donnent lieu à des susceptibilités paramagnétiques élevées et non reproductibles, d'où la nécessité de faire appel à une méthode de stabilisation. Le tableau suivant indique les grandeurs caractéristiques que nous avons déduites d'analyses thermomagnétiques effectuées de 100 à $380^\circ K$.

- l'échantillon ① a été analysé directement après trempe.
- l'échantillon ② a été étudié après un recuit de 48 heures à $900^\circ C$.
- les échantillons de ③ à ⑧ ont été stabilisés suivant la méthode décrite par H. Etienne (76) (80 cyclages successifs : 2 heures à $900^\circ C$, 1 heure à $480^\circ C$, terminés par un recuit de 24 heures à $900^\circ C$) avant analyse.
- l'échantillon ⑨ est constitué de petits monocristaux obtenus par un recuit de 15 jours à $900^\circ C$ sous une faible pression de HCl .

N°	Fe_{1-x}O	(u.e.m.C.G.S.) $x_{\text{at.g.Fe}} \times 10^6$	T_N (°K)	$-\theta$ (°K)	$-\theta/T_N$	$\mu_{\text{eff.}}$ (μ_B)	x_O/x_{T_N}	Remarque
1	$\text{Fe}_{0,917}\text{O}$	8810	192	167	0,87	5,67	0,76	0,07 % de Fe_3O_4
2	$\text{Fe}_{0,934}\text{O}$	8150	191	178	0,93	5,52	0,76	
3	$\text{Fe}_{0,944}\text{O}$	8550	190,5	107	0,54	5,26	0,74	
4	$\text{Fe}_{0,937}\text{O}$	8325	192	126	0,65	5,28		
5	$\text{Fe}_{0,921}\text{O}$	8040	190,5	151	0,79	5,37		
6	$\text{Fe}_{0,903}\text{O}$	7740	193	194	1	5,52		
7	$\text{Fe}_{0,898}\text{O}$	7675	193	206	1,07	5,55	0,77	0,025 % de Fe_3O_4
8	$\text{Fe}_{0,892}\text{O}$	7660	194,5	219	1,15	5,62		0,2 % de Fe_3O_4
9	$\text{Fe}_{0,909}\text{O}$	7870	190,5	204	1,07	5,58	0,77	

La composition de chaque protoxyde est déterminée par dosage chimique. En remarque, on donne la quantité de magnétite déduite de l'aimantation à saturation de chaque échantillon ; on a tenu compte de cette teneur en magnétite dans les valeurs numériques données dans le tableau. En revanche, étant donné le fort paramagnétisme des ions fer, aucune correction de diamagnétisme n'a été effectuée.

Les résultats obtenus pour les six protoxydes stabilisés par cyclages sont très homogènes, ce qui permet de relever l'évolution des diverses grandeurs magnétiques avec l'écart à la stoechiométrie. Avec l'augmentation du degré d'oxydation du protoxyde de fer, nous observons les variations suivantes :

- augmentation très faible de la température de Néel (de 190,5°K à 194,5°K)
- diminution très importante du point de Curie (de - 107°K à - 219°K) (*figure 27*)
- diminution de la susceptibilité paramagnétique rapportée à un atome-gramme de fer (de $8550 \cdot 10^{-6}$ à $7660 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.C.G.S.)
- augmentation du moment magnétique de l'atome de fer (de 5,26 à 5,62 μ_B) (*figure 28*)

c - Discussion des résultats

W. L. Roth (36), par diffraction des neutrons, a montré que le protoxyde de fer est un antiferromagnétique de seconde espèce, c'est-à-dire que les moments magnétiques sont antiparallèles dans des plans (1, 1, 1) successifs, la direction des moments étant perpendiculaire à ces plans. D'après la théorie de Van Vleck-Anderson (89), pour un réseau cubique à faces centrées, la température de Néel et le point de Curie sont reliés aux constantes de champ moléculaire par les formules :

$$T_N = \frac{1}{4} C\alpha \quad \text{et} \quad -\theta = \left(\frac{1}{4}\alpha + \frac{3}{4}\gamma\right) C$$

α est la constante de champ moléculaire des seconds voisins (antiferromagnétique)

γ est la constante de champ moléculaire des premiers voisins (ferromagnétique)

C est la constante de Curie.

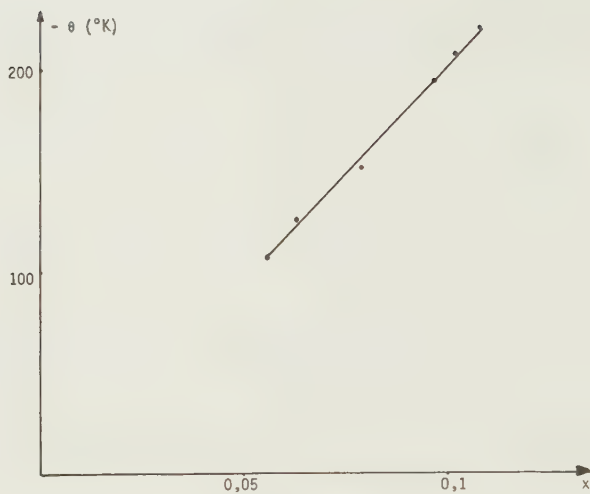


FIGURE 27

Variation du point de Curie avec l'écart à la stoechiométrie dans Fe_{1-x}O

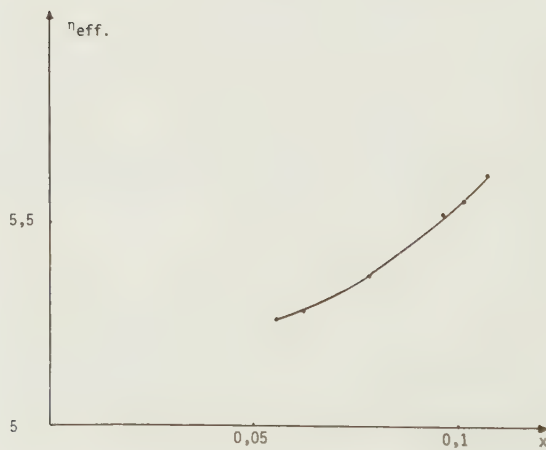


FIGURE 28

Variation du moment magnétique du fer avec l'écart à la stoechiométrie dans Fe_{1-x}O

Ces formules sont utilisées par F.B. Koch (37). Avec les mêmes notations, une étude récente de A. Michel (90) donne les valeurs :

$$T_N = \frac{C\alpha}{3} \quad \text{et} \quad -\theta = \frac{\alpha + 2\gamma}{3} C$$

Ces formules reflètent assez mal les interactions d'un atome donné avec ses proches voisins. Pour cette raison, nous avons préféré les notations de A. Herpin (91).

Soient n_1 la constante de champ d'un atome avec un premier voisin

n_2 la constante de champ d'un atome avec un second voisin.

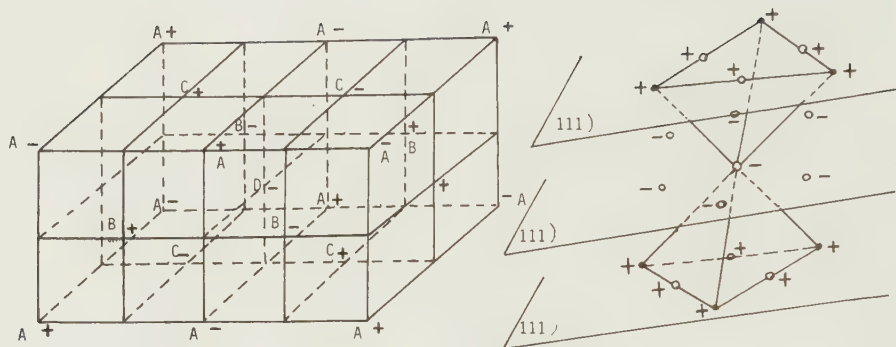
Dans un réseau cubique à faces centrées de paramètre a et de structure magnétique R ou de seconde espèce, un atome donné a 12 premiers voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, 6 de même spin et 6 de spin opposé et il a 6 seconds voisins de spin opposé à la distance a . (*figure 29*).

On a ainsi :

$$T_N = 6 Cn_2 + 6 Cn_1 - 6 Cn_1 = 6Cn_2$$

$$-\theta = 6 Cn_2 + 6 Cn_1 + 6 Cn_1$$

Dans le cas d'une structure fortement lacunaire telle que celle du protoxyde de fer, il est difficile de prévoir comment ces formules doivent être corrigées. En effet, le nombre de voisins d'un atome donné est plus petit que le nombre théorique, mais les interactions d'échange cation-oxygène-cation à 180° ou 90° sont plus fortes quand le cation est un Fe^{3+} au lieu d'un Fe^{2+} ; il est donc plausible d'expliquer, comme le fait F.B. Koch (37), la constance de la température de Néel par la compensation de ces deux effets. La seconde hypothèse avancée par cet auteur est aussi la coalescence des lacunes. En outre, l'absence de ferrimagnétisme indique que les couplages des Fe^{3+} tétraédriques avec les Fe^{2+} octaédriques doivent être compensés par des couplages de



(a)

FIGURE 29

(b)

a) - Décomposition d'un réseau c.f.c. en quatre sous-réseaux cubiques simples

b) - Voisins d'un atome donné dans les plans (111) successifs

o premiers voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

seconds voisins à la distance a

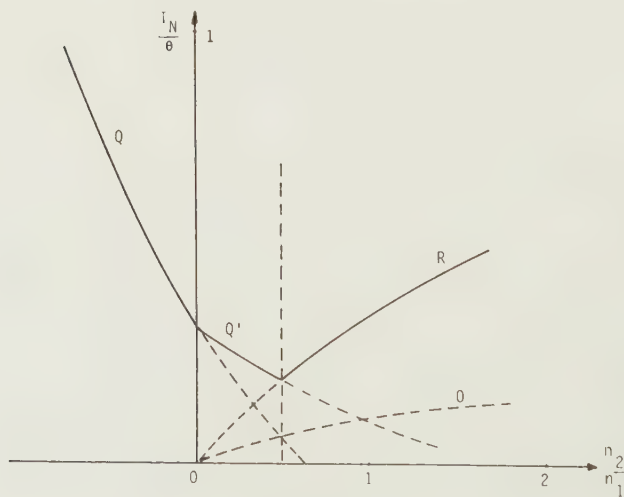


FIGURE 30 b

Variation du rapport $\frac{T_N}{\theta}$ en fonction de $\frac{n_2}{n_1}$ dans le réseau cubique à faces centrées (A. Herpin).

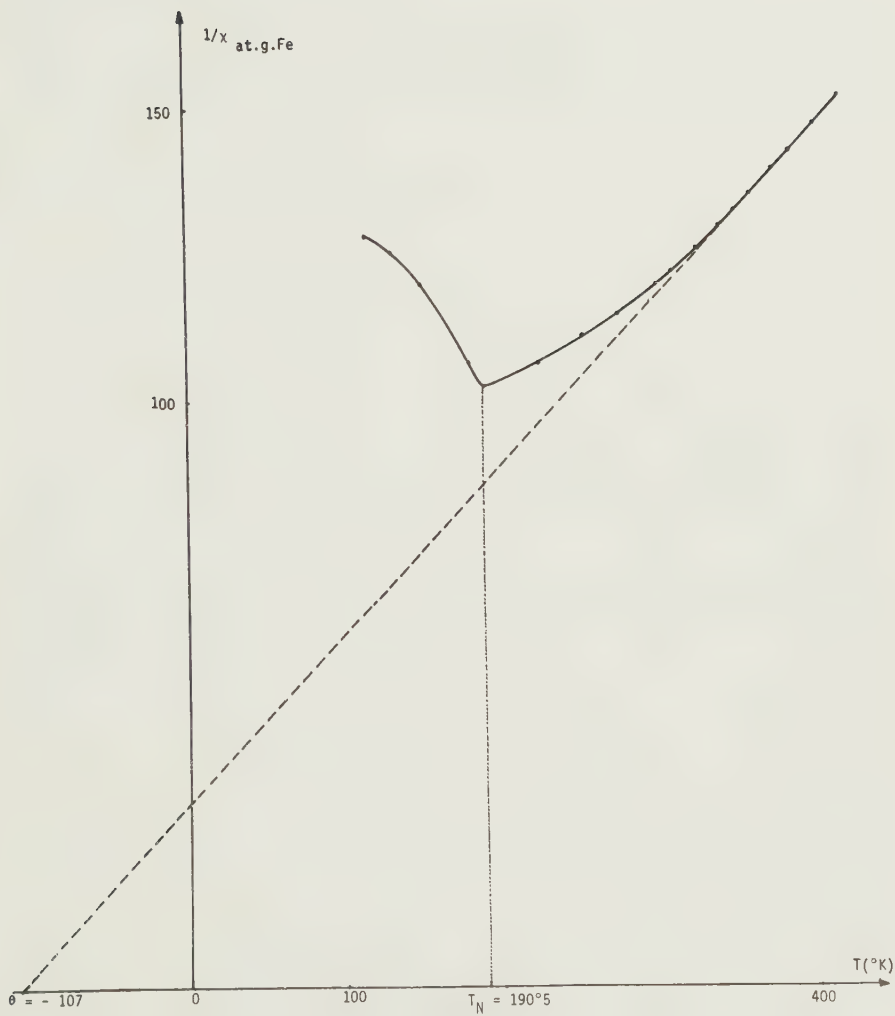


FIGURE 30 a

Courbe $\frac{1}{x} = f(T)$ pour $\text{Fe}_{0.944}\text{O}_1$

type antiferromagnétique, à moins que les microdomaines type magnétite ne soient pas ordonnés les uns par rapport aux autres. D'ailleurs, étant donné que l'antiferromagnétisme subsiste, il faut que la résultante des moments magnétiques des quatre sous-réseaux soit nulle ; puisqu'il existe des groupements (Fe^{3+} , $\square$), ceci implique soit un désordre statistique de ces groupements, soit une répartition ordonnée sur chacun des quatre sous-réseaux.

L'augmentation, en valeur absolue, du point de Curie avec la quantité de Fe^{3+} dans le protoxyde traduit bien la plus grande force des interactions entre les ions Fe^{2+} - Fe^{3+} . Cette évolution, contraire à celle trouvée par S.M. Ariya (87), a été confirmée tout récemment par une étude effectuée par J.C. Bernier, P. Poix et A. Michel (90). Il faut souligner que ces auteurs obtiennent des points de Curie généralement supérieurs de 100° aux nôtres ($\theta = -90^\circ\text{K}$ pour $\text{Fe}_{0,900}\text{O}_1$, par extrapolation de mesures effectuées au-dessus de 900°K). La divergence est certainement due à la non linéarité de la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ au voisinage de T_N et à l'impossibilité d'utiliser la gamme de température $400^\circ - 900^\circ\text{K}$ en raison de la dismutation de la wüstite (*figure 30a*). Quoiqu'il en soit, dans un large domaine de composition, sinon dans tout le domaine, le rapport $\frac{-\theta}{T_N}$ est inférieur à 1. Si l'application des formules d'une structure R d'un réseau cubique à faces centrées restait valable, on aboutirait à un rapport $\frac{n_2}{n_1}$ élevé, négatif, avec n_1 négatif, cas non envisagé par A. Herpin (91) (*figure 30b*). Ce résultat voudrait dire que les interactions entre proches voisins peuvent changer de signe. Pour J. Kanamori (92), la théorie simple est en défaut en raison du fort couplage spin-orbite. D'autre part, la variation du moment magnétique du fer indique une contribution du moment orbital d'autant plus forte que la non stoechiométrie est importante. Ceci implique, par analogie avec la magnétite, des déformations locales qui font que les oxygène sont plus près des Fe^{3+} , donc plus éloignés des Fe^{2+} et ainsi diminuent l'intensité du champ cristallin. Le couplage spin-orbite peut expliquer la déformation rhomboédrique de la wüstite en dessous de la température de Néel (92) ; cependant, la déformation est d'autant plus faible que le protoxyde est moins stoechiométrique (93), c'est-à-dire le protoxyde où le moment orbital du fer ferreux est plus intense ;

il faut donc envisager un phénomène non coopératif des différents moments dans la structure fortement lacunaire.

En conclusion, nos observations sur les propriétés magnétiques sont en accord avec l'existence de complexes ($\text{Fe}^{3+}, \square$) qui laisseraient des régions dépourvues de lacunes. De ce fait, la structure magnétique ne peut plus se représenter par un modèle simple permettant de définir avec exactitude les diverses interactions.

4 - ETUDE MAGNETIQUE DES MAGNESIOWUSTITES

a - Etudes antérieures

H. Bizette (94) a montré que la température de Néel baisse quand on dilue le protoxyde de fer par de l'oxyde de magnésium et que, même, l'anti-ferromagnétisme peut disparaître à partir d'une certaine dilution, ce qui se conçoit aisément. D'autre part, S.M. Ariya (95), en mesurant les susceptibilités paramagnétiques de solutions de FeO dans MgO, pense que les atomes de fer forment des agrégats car la susceptibilité rapportée à un atome-gramme de fer est constante pour un large domaine de composition (de 0 à 40 % de FeO à 293°K) puis décroît normalement.

b - Mesures

La composition des solutions solides (teneur en oxyde de magnésium et degré d'oxydation du fer) et les grandeurs magnétiques correspondantes figurent dans le tableau suivant.

De ces résultats, il importe de remarquer que :

- la température de Néel devient très rapidement indépendante du degré d'oxydation de la magnésio-wüstite (*figure 31*).



FIGURE 31

Variation de la température de Néel dans les magnésio-wüstites.



FIGURE 32

Variation du point de Curie dans les magnésio-wüstites



FIGURE 33

Variation du moment magnétique du fer
dans les magnésio-wüstites.

- la susceptibilité par atome-gramme de fer croît constamment contrairement aux observations de S.M. Ariya

- les valeurs du point de Curie et du moment magnétique du fer changent d'une façon importante pour une concentration en MgO située entre 20 et 30 %. (figures 32 et 33).

MgO % (mole)	$\frac{O}{Fe}$	x at.g. Fe $\times 10^6$ (u.e.m.C.G.S.)	T_N (°K)	$-\theta$ (°K)	$-\frac{\theta}{T_N}$	$\mu_{eff.} (\mu_B)$
4	1,1	8430	185,5			
4	1,05	9280	181,5	123	0,68	5,53
8	1,09	8200	172			
8	1,05	9000	171	125	0,73	5,45
15,6	1,08	8670	143,5	184	1,29	5,72
15,6	1,04	10200	143,5	100	0,7	5,64
27,5	1,07	8880	106	63	0,59	5,02
40,8		10490		- 35		4,74
53,2		11270		- 38		4,76
72,5		12700		- 55		4,88
80		12780		- 34		5,1
90		13750		- 60		5,02

c - Discussion des résultats

Par la substitution de l'oxyde de magnésium, la résultante anti-ferromagnétique des interactions entre les atomes de fer est atténuée, de même que l'effet de l'écart à la stoechiométrie. Ceci suggère un remplacement initial statistique de Fe^{2+} par Mg^{2+} , diminuant le nombre et la force des interactions. Jusqu'à 30 % de MgO, et pour les magnésio-wüstites les moins oxydées, le rapport $-\frac{\theta}{T_N}$ est positif et inférieur à 1 comme pour les wüstites pures ; les valeurs du moment magnétique indiquent également une contribution importante du moment orbital. Au-dessus de 30 % de MgO, le point de Curie est positif, ce qui correspond

à une plus forte résultante ferromagnétique et indique, selon A. Herpin (92), une structure en feuillets. Les atomes de fer auraient donc tendance à se placer dans des plans ; on observe alors une contribution pratiquement nulle du moment orbital.

Nos résultats ne sont donc pas en faveur d'agrégats de FeO dans MgO : en revanche, ils précisent les observations faites par mesures de pressions d'oxygène. En effet, nous avons montré que les magnésio-wüstites à faible teneur en MgO ($< 20\%$) se comportent comme les wüstites pures ; leurs structures sont comparables. Au contraire, les magnésio-wüstites plus concentrées en MgO ont un comportement totalement différent du fait de leurs structures feuilletées.

5- ETUDE MAGNETIQUE DES MANGANOWUSTITES

a - Etudes antérieures

H. Bizette (96) et R. Mainard (97) ont déterminé l'évolution de la température de Néel dans les manganowüstites ; cependant, ces auteurs n'ont pas suivi sa variation en fonction de l'écart à la stoechiométrie et nous allons montrer qu'elle n'est pas négligeable.

b - Mesures

Nos résultats rassemblés dans le tableau ci-après indiquent les propriétés suivantes :

- la température de Néel varie plus avec l'écart à la stoechiométrie que pour les wüstites pures, et dans le même sens (*figure 34*).
- le point de Curie n'est pas une fonction linéaire de la teneur en MnO dans les manganowüstites (*figure 35*).
- la variation du moment magnétique d'un atome d'ion magnétogène est assez complexe (*figure 36*).



FIGURE 34

Variation de la température de Néel dans les manganowüstites

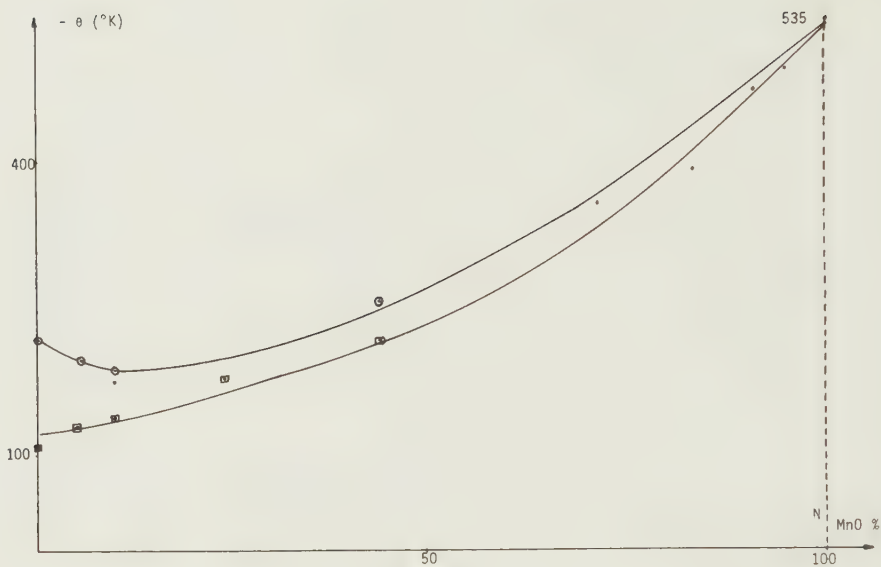


FIGURE 35

Variation du point de Curie dans les manganowüstites.

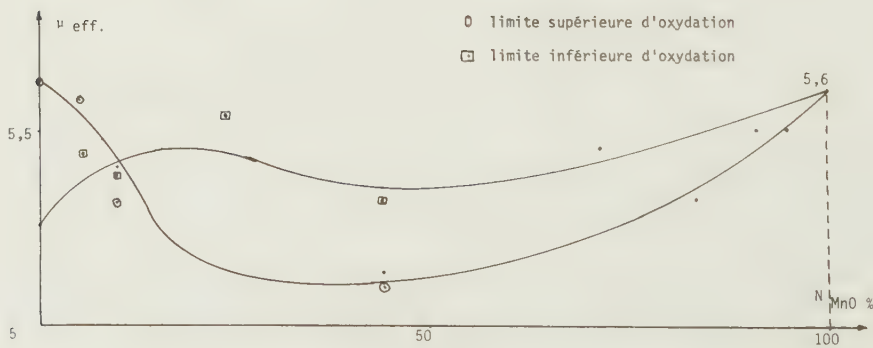


FIGURE 36

Variation du moment magnétique dans les manganowüstites.

MnO % (mole)	$\frac{O - Mn}{Fe}$	$\chi_{at.g.} \times 10^6$ (u.e.m.C.G.S.)	T_N (°K)	$-\theta$ (°K)	$-\frac{\theta}{T_N}$	μ_{eff} (η_B)
5,5	1,09	8020	183,5	196	1,07	5,58
5,5	1,05	8860	178,5	128	0,72	5,44
10	1,09	7430	178	185	1,04	5,31
10	1,07	7830	175	176	1	5,41
10	1,05	8490	171	138	0,81	5,38
24	1,04	8200	158	178	1,13	5,54
44	1,09	6020	156	256	1,64	5,1
44	1,06	6290	152,5	253	1,65	5,14
44	1,02	7100	148,5	217	1,46	5,32
72	1,06	5780	137	352	2,57	5,45
84	1,03	5290	128,5	382	2,97	5,32
91		5020	122	462	3,79	5,5
95		4950	119	485	4,08	5,5
100		4760	116	535	4,61	5,6

c - Discussion des résultats

Etant donné que les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et Mn^{3+} sont tous magnétogènes, leurs interactions possibles rendent l'interprétation délicate. On ne peut alors procéder que par analogie : par exemple, pour les mangano-wüstites les plus oxydées, on note une diminution sensible du moment magnétique de l'ion magnétogène quand on substitue Fe^{2+} par Mn^{2+} ; cette évolution est sans doute à rapprocher de celle obtenue pour les magnésio-wüstites et pourrait indiquer le même changement de structure. Le rapport $\frac{-\theta}{T_N}$ devenant supérieur à 1 pour une teneur en MnO supérieure à 20 % est peut-être significatif à ce sujet.

La variation non linéaire du point de Curie en fonction de la concentration est l'indice que les interactions ferromagnétique et antiferromagnétique n'évoluent pas de la même façon. Pour le préciser, nous avons

pris l'exemple de solutions solides où le seul ion magnétogène est le manganèse, c'est-à-dire, les solutions solides $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O}_1$ et $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$. Les résultats suivants ont été obtenus :

$(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O}_1$	MgO % (mole)	$x_{\text{at.g.Mn}} \times 10^6$	$\mu_{\text{eff.}}$	$- \theta$	T_N
	0	4760	5,6	535	116
	15,4				110
	25	5150	5,65	510	
	30,8				70
	50	5840	5,71	408	

Les températures de Néel indiquées ont été déterminées par H. Bizette (96) :

$(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$	CaO % (mole)	$x_{\text{at.g.Mn}} \times 10^6$	$\mu_{\text{eff.}}$	$- \theta$
	20	5950	5,44	329
	40	7900	5,59	208
	60	9510	5,4	92
	80	11910	5,54	32

La figure 37 permet de montrer l'analogie de la variation des points de Curie des solutions solides $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_1$ avec celle des points de Curie des solutions solides $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$. Dans ce dernier cas, le point de Curie est plus élevé que ne l'indiquerait une loi linéaire : il est donc vraisemblable qu'il y ait un relâchement relatif des interactions ferromagnétiques. En ce qui concerne les manganowüstites à forte teneur en manganèse, T_N suit approximativement une loi linéaire ; donc, au fur et à mesure que le fer est substitué au manganèse dans MnO , les interactions ferromagnétiques deviennent plus faibles, comparées aux interactions antiferromagnétiques. En conclusion, il semble que l'on retrouve la même évolution que dans les magnésio-wüstites, sauf en ce qui concerne la température de Néel.

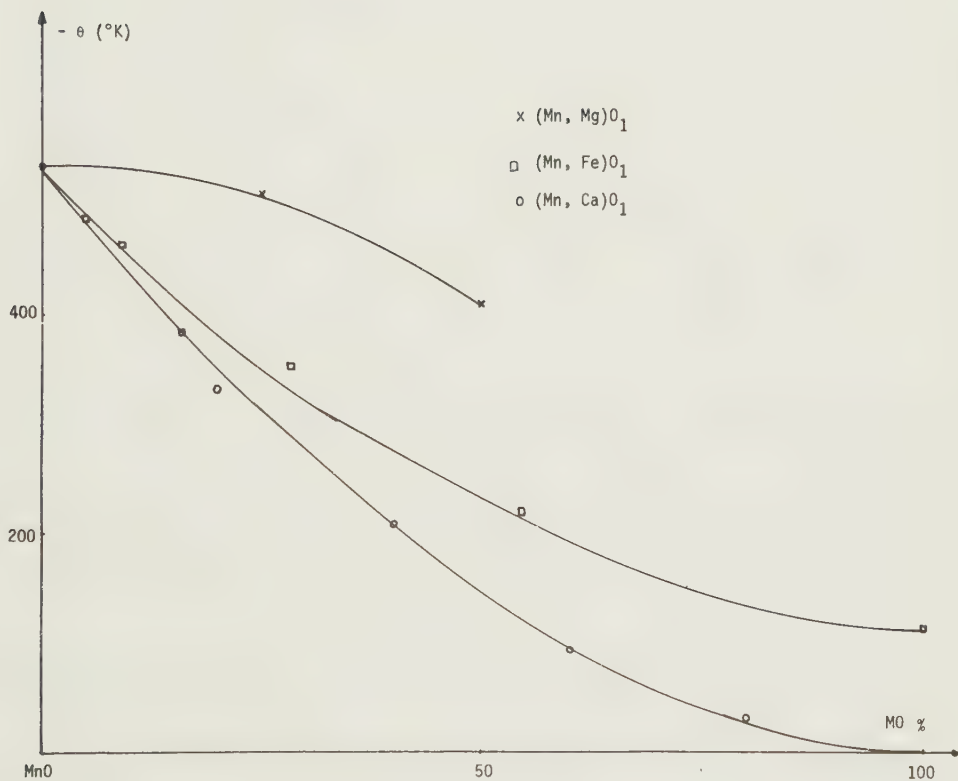


FIGURE 37

Variation des points de Curie dans les solutions solides $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_1$ et $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O}_1$.

6 - ETUDE MAGNETIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{LiFeO}_2$

A partir des résultats figurant dans le tableau ci-après, il paraît difficile de dégager des conclusions quant aux propriétés magnétiques de ces solutions solides.

$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ (mole %)	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	$\chi_{\text{at.g Fe}} \times 10^6$ (u.e.m.C.G.S.)	$-\theta$ (°K)	$\mu_{\text{eff.}}(\eta_B)$	T_N (°K)
7,7	1,1	10.950	83	5,72	185,5
18	1,07	10.030	210	6,33	165,5
18	1,12	12.890	166	6,85	165,5
33,3	1,1	11.500	184	6,6	125
33,3	1,13	13.100	40	5,88	125
50	1,16	12.390	204	6,95	
66,6	1,25	13.800	148	6,95	
100	1,5	8.330	162	5,48	42

En effet, les lois $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ nous conduisent à des valeurs de θ assez variables et à des moments magnétiques trop élevés ($> 5,92 \eta_B$ du Fe^{3+}). Pourtant, d'après nos mesures, il ne semble pas que ce fait soit dû à la présence de produit ferrimagnétique. Nous ne retiendrons que l'évolution de la température de Néel ; celle-ci ne suit pas une loi de variation pseudo-linéaire, bien que, comme l'oxyde de manganèse (II), le ferrite de lithium soit antiferromagnétique (98). (figure 38)

7 - DETERMINATION DES SOLUBILITES PARTIELLES DANS LES OXYDES ANTIFERROMAGNETIQUES

En étudiant ces exemples de solutions solides du protoxyde de fer, nous avons relevé que, sauf dans le cas des manganowüstites, la température de Néel est très sensible à la quantité d'oxyde dissous. Associée au paramètre cristallin, l'utilisation de cette propriété s'avère comme une bonne méthode de détermination des solubilités partielles de composés diamagnétiques dans un composé antiferromagnétique.

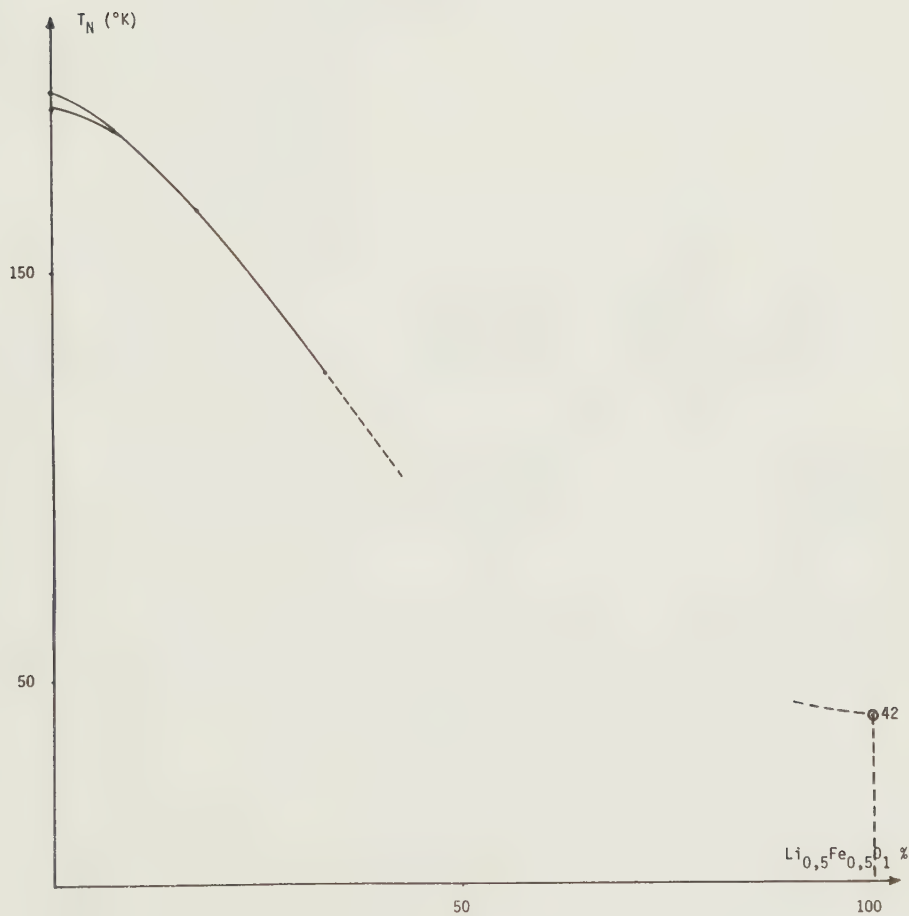


FIGURE 38

Variation de la température de Néel dans
les solutions solides $\text{FeO} - \text{LiFeO}_2$.

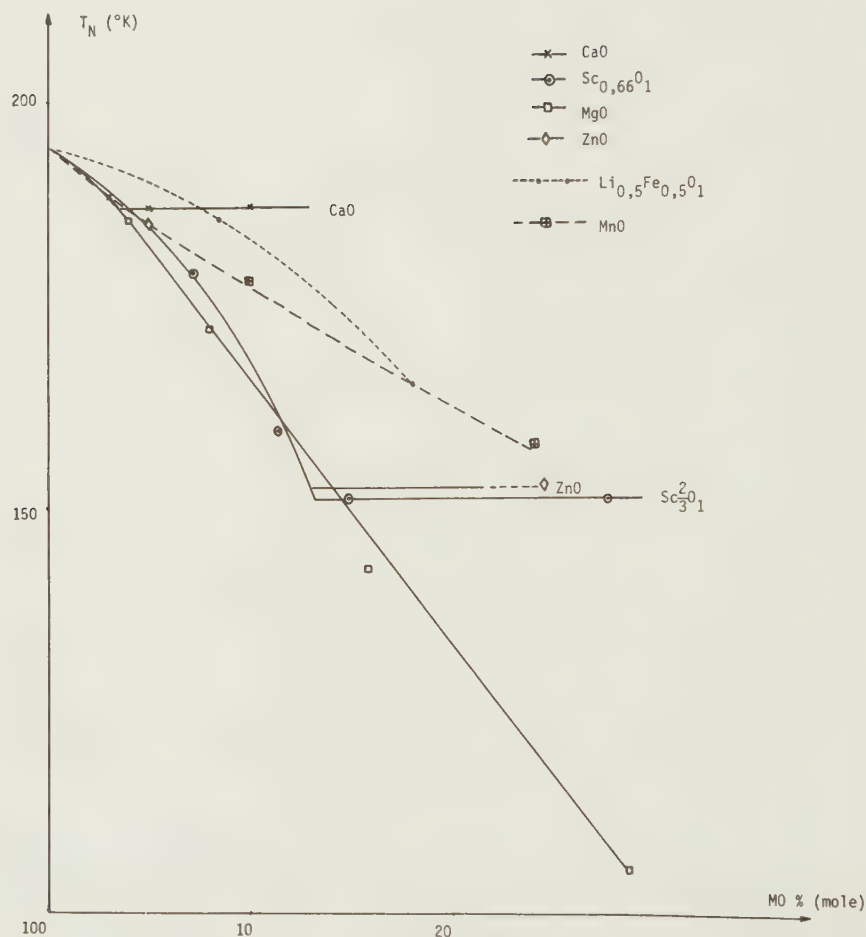


FIGURE 39

Variation de la température de Néel de Fe_{1-x}O avec la solubilité de divers oxydes (exprimée en mole % de MO).

Nous montrons ainsi que la solubilité de l'oxyde de calcium dans le protoxyde de fer est voisine de 4 % à 850°C (proche de la valeur donnée par V. Cirilli). L'oxyde de scandium est soluble d'une façon appréciable dans le protoxyde de fer à 900°C (5,1 % de moles de Sc_2O_3) (*figure 39*). Nous avons vérifié la solubilité de ZnO dans Fe_{1-x}O déterminée par M. Cathelain (50) par mesure de paramètre (13 % à 850°C).

8 - CONCLUSION DE L'ETUDE MAGNETIQUE

Cette étude magnétique du protoxyde de fer et de ses solutions solides confirme la complexité de la structure de ces composés.

Elle a cependant permis d'établir que le changement de comportement des solutions solides pour des teneurs supérieures à 20 % en magnésium ou manganèse pouvait être attribuée à la formation d'une structure lamellaire.

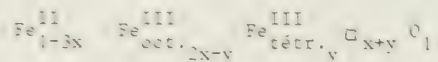
Quant aux solutions solides plus riches en fer et aux wüstites pures, leurs caractéristiques magnétiques peuvent s'interpréter par la présence de groupements complexes non plans dans une structure où le protoxyde serait plus proche de la stoechiométrie.

Par ailleurs, nous avons montré que la solubilité d'un oxyde diamagnétique dans le protoxyde de fer peut être déterminée en suivant la variation de la température de Néel ; même, en première approximation, nous pouvons considérer cette variation comme identique quel que soit l'oxyde diamagnétique.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons donc considéré la structure lacunaire du protoxyde de fer et de ses solutions solides comme un élément important dans l'étude de leurs propriétés, qu'il s'agisse de la pression d'oxygène d'équilibre, du réseau cristallin et de sa surstructure, de l'instabilité à basse température ou des propriétés magnétiques.

Pour le protoxyde de fer pur Fe_{1-x}O , la pente des courbes $\log x = f(\log p_{\text{O}_2})$ présente une discontinuité qui traduit un changement dans le processus de O^{2-} formation ou d'association des lacunes. La pente plus faible des courbes pour les valeurs de x les plus élevées s'explique par le passage d'une partie du Fe^{3+} en position interstitielle ; les groupements tétraédriques ont été caractérisés par infra-rouge. La formule du protoxyde de fer doit ainsi s'écrire :



Cette discontinuité correspond à la frontière $W_1 - W_2$ des "polywüstites" définies par F. Vallet. Une étude cristallographique sur monocristal de $\text{Fe}_{0,890}\text{O}$ montre que ce protoxyde possède une surstructure cubique qui englobe 125 mailles de la structure fondamentale ; de son côté, F.B. Koch a précisé une surstructure n'englobant que 17 mailles pour un protoxyde moins oxydé de composition $\text{Fe}_{0,917}\text{O}$. Ces deux surstructures correspondent à celles observées par J. Manenc dans le premier stade de la décomposition.

Les propriétés magnétiques de la wüstite peuvent s'interpréter par la coalescence des défauts en amas complexes, microdomaines où se retrouvent des éléments de la structure spinelle. Ces microdomaines sont désorientés ou, tout du moins, leurs effets magnétiques se compensent puisque aucun ferromagnétisme n'est observé. Les déformations locales créées par ces complexes se manifestent par un couplage spin-orbite d'autant plus intense que celles-ci sont plus importantes ; conjointement, nous notons un abaissement du point de Curie paramagnétique.

Dans les solutions solides, ces caractères se présentent différemment suivant le taux de substitution du fer.

Pour des teneurs en MnO ou MgO inférieures à 20 % environ, il existe toujours une discontinuité dans la pente des courbes $\log.x = f(\log.p_{O_2})$; les solutions solides les plus oxydées ont la même surstructure que la wüstite avec toutefois une déformation quadratique ; la contribution du moment orbital s'atténue, mais est encore sensible.

En revanche, dans les solutions solides contenant plus de 20 % de MnO ou MgO, la variation de $\log.x$ avec $\log.p_{O_2}$ est linéaire ; la pente des courbes expérimentales est en faveur d'un type d'association plus complexe que dans le protoxyde de fer pur ; les raies de surstructure ont disparu des clichés Seemann-Bohlin ; le moment magnétique mesuré montre que le moment orbital est bloqué. Les valeurs des points de Curie paramagnétiques sont telles qu'on puisse envisager un arrangement plan des cations. Le protoxyde de fer est stabilisé à basse température quand il contient, en mole, environ 40 % de $Li_{0,5}Fe_{0,5}O_1$ ou 66 % de MgO, teneurs qui correspondent à celles où le protoxyde devient pratiquement stoechiométrique. Pour les manganowüstites, où la stoechiométrie n'est jamais atteinte en raison de l'équilibre $Fe^{2+} + Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + Fe^{3+}$, le domaine d'instabilité reste grand ; cependant, il ne s'agit pas toujours de dismutation, c'est-à-dire qu'il existe un vaste domaine où il n'y a que précipitation de magnétite substituée. Ces différentes observations permettent de donner, en relation avec les pressions d'oxygène d'équilibre, une interprétation de la dismutation de la wüstite.

Avec d'autres oxydes, tels CaO , $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_1$, Sc_2O_3 , ZnO , nous avons précisé deux critères importants pour la détermination des solubilités partielles :

- la maille cristalline ne peut supporter une déformation importante (inférieure à 5 % pour le protoxyde de fer à 850°C) ;
- la température de Néel est très sensible à la solubilité d'un oxyde diamagnétique quel qu'il soit.

Ce second caractère est d'autant plus précieux qu'il ne dépend pas, dans ce cas, de l'écart à la stoechiométrie, contrairement à ce que nous avons observé pour le paramètre cristallin. A posteriori, il apparaît que cette propriété est d'un grand intérêt pour la détermination des domaines des solutions solides à leur limite de réduction ou d'oxydation, ou encore pour connaître les teneurs en magnésium des magnésio-wüstites stables à basse température.

Cette étude permet ainsi d'envisager deux voies de recherches bien déterminées :

- relation entre la pression d'oxygène d'équilibre et la dismutation d'un oxyde ;
- propriétés thermomagnétiques et structurales des solutions solides.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. POSNJAK & T.F. BARTH *Phys. Rev.* 38, 2234 (1931)
- 2 - F. MARION *Thèse Nancy*, (1955)
- 3 - C. GLEITZER *Thèse Nancy*, (1959)
- 4 - J. AUBRY & F. MARION *Chim. Anal.* 41, 401 (1959)
- 5 - P. BOURRET *Thèse Nancy*, (1961)
- 6 - J. AUBRY, P. BOURRET & O. EVRARD *Chim. Anal.* 45, 449 (1963)
- 7 - C. OFFROY *Thèse Nancy*, (1962)
- 8 - J. AUBRY & P. PERROT *Chim. Anal.* 47, 177 (1965)
- 9 - R. VAYSSIERE *Thèse Nancy*
- 10 - J. BABCAN *Hutnické Listy* 14, 9, 805 (1959)
- 11 - C.O. INGAMILLS *Talanta* 4, 268 (1960)
- 12 - H. NAGATO *Bunseki Kagaku* 11, 1291 (1962)
- 13 - N.J. STOJNIJ *Zh. Anal. Khim. SSSR* 18, 9, 1074 (1963)
- 14 - H. NAGATO *Rev. Elect. Com. Lab. Jap.* 12, 5-6, 295 (1964)
- 15 - W. BONSELS & I. LINNEMANN *Z. Anal. Chem.* 214, 6, 422 (1965)
- 16 - P. BOURRET *Manuel de complexométrie ENSIC Nancy* (1964)
- 17 - G.P. PEDAN, Yu T. KARAVANSKAYA & G.V. KOURTENKOVA *Ukrain. Khim. Zh.* 31, 722 (1965)
- 18 - R. DUCHENE *Rapport D.E.A. Chimie Minérale, Nancy* (1966)
- 19 - F. KORBER & W. OELSEN *Z. Elektrochem.* 46, 188 (1940)
- 20 - B.D. AVERBUKH, D.Z. BRAININA, V.K. ANTONOV & G.I. CHUFAROV *Zh. Fiz. Khim.* 36, 2436 (1962)
- 21 - P.K. FOSTER & A.J.E. WELCH *Trans. Faraday Soc.* 52, 1626 (1956)
- 22 - S. MATOBA & K. GUNJI *Bull. Res. Inst. Min. Dress. and Metallurgy Tohoku Univ.* 10, 133 (1954)

- 23 - S. TAKEUCHI, K. FURUKAWA & K. GUNJI
Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Ser A 12, 128 (1960)
Z. anorg. Chem. 184, 1 (1929)
- 24 - R. SCHENK, H. FRANZ & H. WILLECKE
Trans. Metal. Soc. AIME 239, 8, 1114 (1967)
- 25 - K. SCHWERTFEGER & A. MUAN
Inaugural Dissertation, Saarbrücken (1964)
- 26 - W. RINGSDORF
Z. Phys. Chem. Neue Folge 35, 192 (1962)
- 27 - H.J. ENGELL
Izvest. Akad. Nauk. SSSR neorg. Mater. 2, avril, 712 (1966)
- 28 - V.I. ROSHCHUPKIN & V.I. LAVRENT'EV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 165, 6, 712 (1966)
- 29 - T.D. TAKENOV, V.F. BALAKIREV & G.I. CHUFAROV
Bull. Soc. Chim. 1689 (1960)
- 30 - A. PENELOUX & D. BALESDENT
C. R. Ac. Sc. 262 C, 9, 747 (1966)
- 31 - J. VOELTZEL & J. MANENC
C. R. Ac. Sc. 260, 5, 4771 (1965)
- 32 - J.P. BOCQUET, W. DORNELAS & P. LACOMBE
Frésenius Z. anal. Chem. 230, 5, 338 (1967)
- 33 - G. SCHNITT & A. FUNKE
Thèse Paris (1939)
- 34 - J. BENARD
Thèse Nancy (1963)
- 35 - A. BERTHET
Acta Cryst. 13, 140 (1960)
- 36 - W.L. ROTH
Dissertation for the degree of doctor of philosophy Northwestern Univ. Evanston (1967)
- 37 - F.B. KOCH
Trans. Faraday Soc. 55, 604 (1959)
- 38 - M.W. DAVIES & F.D. RICHARDSON
J. Am. Ceram. Soc. 44, 508 (1961)
- 39 - R.N. BLUMENTHAL & D.H. WHITMORE
Journées Intern. étude sur oxydation des métaux S.E. R.A.I. Bruxelles oct. 1965
- 40 - J.P. BOCQUET, W. DORNELAS & P. LACOMBE
Z. Phys. Chem. Frankfurt 51, 1, 35 (1966)
- 41 - K.H. ULRICH, K. BOHNENKAMP & H.J. ENGELL
à paraître
- 42 - P. PERROT
J. Iron Steel Inst. 152, 15 (1945)
- 43 - A.H. JAY & K.W. ANDREWS
Thèse Université Paris (1964)
- 44 - T. HERAI
C. R. Ac. Sc. 258, 6126 (1964)
- 45 - C. CAREL, D. WEIGEL & P. VALLET
Thèse Paris (1954)
- 46 - R. COLLONGUES
J. Phys. Paris, 24, 447 (1963)
- 47 - J. MANENC
Colloque Intern. wüstite Paris (1969)
- 48 - B.E.F. FENDER
Czech. J. Phys. B 13, 148 (1962)
- 49 - Z. HAUPTMAN
Thèse 3ème cycle Lille (1969)
- 50 - M. CATHELAIN
Acta Cryst. B 25, 5, 925 (1969)
- 51 - R.D. SHANNON & C.T. PREWITT
C. R. Ac. Sc. 258, 3679 (1964)
- 52 - P. VALLET & P. RACCAH
Mém. Sci. Rev. Métal. 54, 9, 734 (1967)
- 53 - C. CAREL
54, 10, 821 (1967)

- 54 - P. KOFSTAD & A.S. HED *J. Electrochem. Soc.* 115, 1, 102 (1968)
- 55 - P. HEMBREE *M.S. Thesis, Northwestern Univ. Evanston Ill.* (1966)
- 56 - D.S. TANNHAUSER & I. BRANSKY *Trans. Metal. AIME* 239, 1, 75 (1967)
- 57 - G.H. GEIGER, R.L. LEVIN & J.B. WAGNER Jr. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 947 (1966)
- 58 - K.W. HANSEN & I.B. CUTLER *J. Am. Cer. Soc.* 49, 2, 100 (1966)
- 59 - G. LEHMANN *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.* 73, 4, 349 (1969)
- 60 - A.V. SHASHKINA & Y.I. GERASIMOV *Zhur. Fiz. Khim.* 27, 399 (1953)
- 61 - W. SCHMAHL, B. FRISCH & G. STOCK *Arch. Eisenh.* 32, 292 (1961)
- 62 - W.C. HAHN & A. MUAN *Trans. AIME* 224, 416 (1962)
- 63 - J. BENARD *Ann. Chim.* 12, 5 (1939)
- 64 - E.R. JETTE & F. FOOTE *J. Chem. Phys.* 1, 29 (1933)
- 65 - T. KATSURA, B. IWASAKI, S. KIMURA, & S. AKIMOTO *J. Chem. Phys.* 47, 11, 4559 (1967)
- 66 - L. BROUSSARD *J. Phys. Chem.* 73, 6, 1848 (1969)
- 67 - W. FISCHER & A. HOFFMANN *Arch. Eisenh.* 29, 107 (1958)
- 68 - H. PETTERSSON *Jernkontorens Ann.* 130, 653 (1946)
- 69 - H. SCHENCK, M.G. FROBERG & R. NUNNINGHOFF *Arch. Eisenh.* 35, 4, 269 (1964)
- 70 - V. CIRILLI & A. BURDESE *Att. Acad. Sci. Torino* 86, 46 (1952)
- 71 - P. PERROT *Thèse, Nancy* (1966)
- 72 - G. CHAUDRON *C.R. Ac. Sc.* 172, 152 (1921)
- 73 - G. CHAUDRON & H. FORESTIER *C.R. Ac. Sc.* 178, 2173 (1924)
- 74 - G. CHAUDRON & R. COLLONGUES *Rev. Métal. Mém.* 48, 917, (1951)
- 75 - W.A. FISCHER & A. HOFFMANN *Arch. Eisenh.* 29, 107 (1958)
- 76 - H. ETIENNE *Thèse, Nancy* (1960)
- 77 - O.K. SHABALINA & G.I. CHUFAROV *Fiz. Metal. Metalloved.* 15, 5, 690 (1963)
- 78 - T. HERAI & J. MANENC *Mém. Sci. Rev. Métal.* 61, 677 (1964)
- 79 - J. BENARD *C.R. Ac. Sc.* 203, 1356 (1936)
- 80 - A. HOFFMANN *Z. Elektrochem.* 63, 207 (1959)
- 81 - A. HOFFMANN *Techn. Mitt. Krupp. Forsch. Ber. Band 24 H4, 205* (1966)
- 82 - O. EVRARD *Thèse 3ème Cycle, Nancy* (1961)
- 83 - I. YUN *Mém. Coll. Sci. Univ. Kyoto Ser. B, Geol and Mineral.* 25, 125 (1958)

- 84 - P. TARTE, J. PREUDHOMME, F. JEANNOT
& O. EVRARD *C.R. Ac. Sc.* 269 C, 1529 (1969)
- 85 - H. BIZETTE & B. TSAI *C.R. Ac. Sc.* 217, 390 (1943)
- 86 - V. CIRILLI *Gazz. Chim. Ital.* 75, 242 (1945)
- 87 - S.M. ARIYA & G. GROSSMANN *Zhur. Neorg. Khim.* 1, 2210 (1956)
- 88 - R. MAINARD, M. BOUBEL & H. FOUSSE *C.R. Ac. Sc. ser. B*, 1299 (1968)
- 89 - J.H. VAN VLECK *J. Phys. Rad.* 12, 262 (1951)
- 90 - J.C. BERNIER, P. POIX & A. MICHEL *Colloque International sur l'oxyde ferreux, Paris* (1969)
- 91 - A. HERPIN *Théorie du magnétisme Ed. Biblioth. des Sciences et T.N. Saclay*, 1968
- 92 - J. KANAMORI *Progr. Theor. Phys.* 17, 197 (1957)
- 93 - B.T.M. WILLIS & H.P. ROOKSBY *Acta Cryst.* 6, 827 (1953)
- 94 - H. BIZETTE *Ann. Phys.* 12, 295 (1946)
- 95 - S.M. ARIYA, B. Ya. BRACH & N.V. KHEIFETS *Sov. Phys. Sol.State* 10, 9, 2112 (1969)
- 96 - H. BIZETTE & B. TSAI *C.R. Ac. Sc.* 217, 444 (1943)
- 97 - R. MAINARD *Thèse, Nancy* (1963)
- 98 - J.C. ANDERSON, S.K. DEY & V. HALPERN *J. Phys. Chem. Solids.* 26, 1555 (1965)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> - PREPARATION ET ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE ...	3
DE FER	
1 - <u>Produits de départ</u>	3
2 - <u>Appareillage de réduction</u>	4
3 - <u>Vérification de l'homogénéité des solutions solides</u>	7
4 - <u>Méthodes d'analyse</u>	7
a - Dosage du fer dans les oxydes	7
b - Dosage du fer sous ses trois états	8
c - Dosage du manganèse	14
d - Dosage du magnésium	15
 <u>CHAPITRE II</u> - SOLUTIONS SOLIDES DU PROTOXYDE DE FER DANS LEUR DOMAINE DE ..	17
STABILITE	
1 - Les " <u>manganowüstites</u> " à 850°C	17
a - Elaboration des isothermes de réduction	17
b - Activité du protoxyde de fer	19
c - Ecart à la stoechiométrie	23
d - Domaine d'existence dans le diagramme Fe-Mn-O	27
e - Etude radiocristallographique	29
f - Relation entre l'écart de non-stoechiométrie et la pression d'oxygène	35
2 - Les solutions solides (Fe, Mn, Mg) _{1-x} O ₁	40
3 - Les solutions solides Fe _{1-x} O ₁ - LiFeO ₂	42
a - Activité du protoxyde de fer	45

b - Ecart à la stoechiométrie	45
c - Paramètre cristallin	48
4 - <u>Relation entre la solubilité d'un oxyde dans la wüstite et son paramètre</u>	51
a - Les solutions solides (Mn, Ca)O ₁	52
b - Solubilité de CaO dans les manganowüstites à 850°C	52
c - Solubilité de (Mn, Ca)O ₁ dans Fe _{1-x} O ₁ et conclusion	55
5 - <u>Conclusion</u>	57
<u>CHAPITRE III</u> - CONDITIONS D'INSTABILITE DU PROTOXYDE DE FER DANS LES SOLUTIONS ..	59
<u>SOLIDES</u>	
1 - <u>Diagrammes de stabilité</u>	60
2 - <u>Température du maximum de vitesse</u>	65
3 - <u>Cinétiques de décomposition</u>	67
4 - <u>Discussion des résultats</u>	75
5 - <u>Conclusion</u>	79
<u>CHAPITRE IV</u> - PROPRIETES MAGNETIQUES DU PROTOXYDE DE FER ET DE SES SOLUTIONS ...	81
<u>SOLIDES</u>	
1 - <u>Généralités</u>	81
2 - <u>Dispositif expérimental</u>	82
3 - <u>Etude magnétique de la wüstite : variation avec l'écart à la stoechiométrie</u>	82
4 - <u>Etude magnétique des magnésio-wüstites</u>	91
5 - <u>Etude magnétique des manganowüstites</u>	96
6 - <u>Etude magnétique des solutions solides Fe_{1-x}O₁-LiFeO₂</u>	102
7 - <u>Détermination des solubilités partielles dans un oxyde anti-ferromagnétique</u>	102
8 - <u>Conclusion de l'étude magnétique</u>	105
CONCLUSIONS	106
BIBLIOGRAPHIE	109

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LA METHODE DU DISQUE ET DE L'ANNEAU : SON
RECENT DEVELOPPEMENT EN CHIMIE ANALYTIQUE

NOM DE L'ETUDIANT : EVRARD Omer

Nature de la thèse : Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 2 Février 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 7 Février 1970
au Service de Documentation du Laboratoire
de Métallurgie et Chimie du Solide associé
au C.N.R.S. sous le n° 26' - Parc de Saurupt
Nancy

Dépôt légal n° 7 - Faculté des Sciences, Editeur

1er trimestre 1970

